Chemische und spektroskopische Untersuchungen an Bor-Verbindungen

Heinrich Vahrenkamp

1967

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546019_0023

Chemische und spektroskopische Untersuchungen an Bor-Verbindungen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Heinrich Vahrenkamp
aus
Duisburg

1967

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. Heinrich Nöth
2. Prof. Dr. Herbert Zimmermann

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Feb. 1967

Satz und Druck: Steinbauer + Rau, München

MEINEN ELTERN

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1964 bis September 1966 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt. Meinem Lehrer gilt mein Dank dafür, daß er mich zu dieser Arbeit und ihren Ergebnissen hinführte, sowie für die ständige geistige und materielle Unterstützung, die er mir dabei gewährte.

Gedankt sei an dieser Stelle auch Herrn Dr. Sawodny von der Technischen Hochschule Stuttgart für die Aufnahme und Diskussion von Raman-Spektren, sowie Fräulein Ch. Eberle für ihre Mithilfe bei den präperativen Arbeiten.

Inhaltsübersicht

Seite

A. Einleitung und Aufgabenstellung 1

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Darstellung von Alkylborhalogeniden 3

1. Einleitung 3

2. Darstellung aus Zinntetraalkylen und Borhalogeniden 3

3. Darstellung aus Aminoboranen und Borhalogeniden 4

4. Eigenschaften der Alkylborhalogenide 4

II. Gemischt substituierte Bor-Verbindungen BXYZ 5

1. Bekannte Glieder 5

2. Darstellung neuer Glieder 5

3. Struktur der neuen Glieder 6

4. Diskussion 7

III. Bis(dialkylamino)-borfluoride 8

1. Darstellung 8

2. Physikalische Eigenschaften und Struktur 9

3. Stabilität 11

4. Chemische Eigenschaften 12

a. Substitution des Fluors 12

b. Reaktionen mit HCl 12

IV. Diborylamine 14

1. Darstellung 14

a. symmetrische Diborylamine $R_2B-NR'-BR_2$ 15

b. unsymmetrische Diborylamine $R_2B-NH-BRX$ 16

c. Aufbau von B-N-Ketten 17

d. Triborylamine 18

2. Physikalische Eigenschaften und Struktur 18

3. Stabilität 20

4. Chemische Eigenschaften 21

a. Reaktion mit Bor-Verbindungen 22

b. Austausch mit Dialkylborhalogeniden 23

c. Reaktion mit protonenaktiven Verbindungen 23

d. Reaktion mit Amiden 25

e. Reaktion mit Metallalkylen 26

Seite

5. Diskussion 27

C. Spektroskopische Untersuchungen

I. ^{11}B-NMR-Spektren von Boranen mit Substituenten aus der ersten Achterperiode des Periodensystems 29

1. Einleitung 29

2. Ergebnisse 30

3. Zum Problem der chemischen Verschiebung bei Bor-Verbindungen 30

a. vierbindige Bor-Verbindungen 39

b. dreibindige Bor-Verbindungen 42

c. Diskussion der chemischen Verschiebungen 43

α) Erstsubstituenten-Effekte 43

β) Zweitsubstituenten-Effekte 46

γ) Kopplungseffekte 47

4. Einzelne Verbindungsklassen 47

a. Amin-Borane 47

b. Bor-Stickstoff-Verbindungen 48

c. Diboroxide 49

d. Dibor-Verbindungen 49

e. NMR-spektroskopisch nachgewiesene Bor-Verbindungen . 50

II. ^{1}H-NMR-Spektren von Methyl- und Äthyl-boranen mit Substituenten aus der ersten Achterperiode 51

1. Einleitung 51

2. Ergebnisse 52

3. Elektronegativitätsgleichungen 54

4. Die NMR-Elektronegativität des Bors 59

5. Einzelne Verbindungsklassen 60

6. Zum Ringstrom der Borazole 63

III. NMR-Spektren von Substituenten der Boranderivate aus der ersten Achterperiode 65

1. ^{19}F-NMR-Messungen 65

2. ^{1}H-NMR-Messungen an Alkylamino-boranen 67

3. ^{1}H-NMR-Messungen an Methoxy-boranen 69

Seite

IV. NMR-Messungen an Borverbindungen mit Substituenten aus höheren Perioden 70
1. Einleitung 70
2. ^{11}B-NMR-Messungen 71
3. ^{19}F-NMR-Messungen 75
4. ^{1}H-NMR-Messungen an Alkylborverbindungen mit Substituenten aus höheren Hauptgruppen 76
5. ^{1}H-NMR-Messungen an Trimethylamin-Boranen und Dimethylamino-boranen 77
V. Zur Struktur von Tetraalkyldiboroxiden $R_2B\text{-}O\text{-}BR_2$ und Tetraalkyldiborylaminen $R_2B\text{-}NR'\text{-}BR_2$ 79
1. Einleitung 79
2. ^{11}B-NMR-Daten 79
3. ^{1}H-NMR-Daten 80
4. IR- und Raman-Spektren 81
5. Tieftemperatur-NMR-Spektren 87
6. Physikalische Eigenschaften 88
VI. Monomer-Dimer-Gleichgewichte bei Amino- und Alkoxyboranen 89
1. Einleitung 89
2. Meßergebnisse 90
3. Thermodynamische Größen der Monomer-Dimer-Gleichgewichte 95
4. Diskussion der Ergebnisse 99

D. Beschreibung der Versuche
I. Allgemeines 101
1. Analysen 101
2. Ausgangsmaterialien 101
II. Darstellung von Alkylborhalogeniden 102
III. Darstellung gemischt substituierter Borane BXYZ 104
IV. Bis(dialkylamino)-borfluoride 107
V. Diborylamine 111
VI. Darstellung von nur NMR-spektroskopisch untersuchten Verbindungen 122

Seite

VII. Beschreibung der Messungen 126
1. NMR-Messungen 126
2. Schwingungsspektren 128
3. UV-Spektren 128
4. Bestimmung von Gleichgewichten aus NMR-Spektren 129

E. Zusammenfassung 131

F. Literaturübersicht 135

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Me = Methyl
Et = Äthyl
Pr = Propyl
Pr^i = iso-Propyl
Bu = Butyl
Bu^t = tert. Butyl
Vi = Vinyl
Ph = Phenyl
Hal = Halogen
Pip = Piperidino

$\delta^{11}B$ = ^{11}B-chemische Verschiebung, bezogen auf ext. BF_3-Ätherat
$\delta^{1}H$ = ^{1}H-chemische Verschiebung, bezogen auf internes $Si(CH_3)_4$
$\delta^{19}F$ = ^{19}F-chemische Verschiebung, bezogen auf ext. $CFCl_3$
$\Delta\delta\ (C_2H_5)$ = $\delta^{1}H(CH_3) - \delta^{1}H(CH_2)$ in Äthyl-Verbindungen
I = Kopplungskonstante

A. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Die Anwendung der spektroskopischen Verfahren für Analysen und Strukturuntersuchungen ist noch relativ neu, aber dennoch z.T. schon zur Routine des täglichen Laborbetriebs geworden. Das gilt im wesentlichen für die qualitative Anwendung der Methoden. In der Bor-Chemie sind bisher nur wenige spektroskopische Probleme quantitativ bearbeitet worden, und systematische Untersuchungen informierender und qualitativer Art fehlen weitgehend. Nur über die IR-Spektren der BX_3-Verbindungen haben J. GOUBEAU und seine Schüler ausführliches Material zusammengetragen [1-3] und eine große Zahl von Kraftkonstanten bestimmt.

Die kernmagnetische Resonanz ist heute die schnellste und oft auch einfachste Methode, um analytische und bindungstheoretische bzw. strukturelle Informationen zu erhalten. Das im Bor zu etwa 80% enthaltene Isotop ^{11}B (Kernspin $I = {}^3/_2$) ist für diese Methode geeignet, und die dazu nötigen Spektrometer stehen seit einigen Jahren zur Verfügung. Trotzdem hat sich die ^{11}B-NMR-Spektroskopie bisher fast nur zur Untersuchung von Borwasserstoffen und ihren Derivaten eingebürgert [4, 5]. Über die UV-Spektren von Bor-Verbindungen gibt es nur Einzel-Veröffentlichungen, die noch kein ordnendes Prinzip erkennen lassen, d.h. man hat noch keinen Überblick, inwieweit die Borsubstitution den Grund- oder Anregungszustand z.B. eines aromatischen Moleküls verändert. Die Vielzahl der noch offenen Fragen läßt es deshalb für den Bor-Chemiker lohnend und auch nicht zu schwierig erscheinen, spektroskopische Arbeiten anzugehen, um damit die aus chemischen Untersuchungen bekannten Prinzipien weiter zu stützen oder quantitativ zu untermauern.

Die Chemie des dreibindigen Bors ist bestimmt durch sein leeres p_z-Orbital. Dieses veranlaßt die vielfältigen Reaktionen mit elektronenreichen Partnern und die Wechselwirkung mit den borständigen Substituenten unter Ausbildung von π-Bindungen (Erhöhung der B-X-Bindungsordnung). Doch obwohl z.B. die Analogie Alken-Borazen schon lange bekannt ist und zu zahlreichen Untersuchungen anregte [6], steckt das theoretische Verständnis der vom Bor ausgehenden Mehrfachbindungen, auch das der $\rangle B{\cdots}N\langle$-Bindung, noch immer in den Anfängen [7]. Das hat u.a. seinen Grund darin, daß immer noch zu wenig spektroskopisches Material und andere quantitative Daten (Bindungsenergien, Ionisationspotentiale, Konformationsdaten etc.) vorliegen.

Für den Borchemiker stellt die ^{11}B-Kernresonanzspektroskopie eine ideale Methode dar, da sie, bildlich gesprochen, den Meßpunkt in die Mitte dieses

Atomkerns legt und die elektronische Umgebung um diesen Kern beobachtet. Sie sollte deshalb besonders geeignet sein, Veränderungen der Bindungsverhältnisse zu registrieren. Ziel eines Teiles dieser Arbeit war es deshalb, durch eine systematische ^{11}B-NMR-spektroskopische Untersuchung, zu der ein Varian HA 100-NMR-Spektrometer zur Verfügung stand, an einfachen Verbindungen des Typs BXYZ festzustellen, welche Aussagen sich damit gewinnen lassen über die Bindungen bzw. Veränderungen der Bindungen, die vom Bor zu seinen verschiedenen Substituenten ausgehen. Unterstützt werden sollten diese Ergebnisse durch die z.T. weniger aussagestarken NMR-Daten der Substituenten selbst: die ^{1}H-NMR-Spektren der borständigen Methyl- und Äthylgruppen, durch die ^{1}H-NMR-Spektren von B-N-CH_3- und B-O-CH_3-Gruppen sowie durch die ^{19}F-NMR-Spektren von B-F-Verbindungen. In bewußter Erkenntnis der im Rahmen dieser Arbeit gegebenen Möglichkeiten war die Fragestellung dabei nicht theoretisch-physikalisch (Ursache und Größe chemischer Verschiebungen), sondern empirisch-chemisch: Der Vergleich chemischer Verschiebungen mit anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften sollte Gesetzmäßigkeiten aufzeigen und Vorhersagen bezüglich der chemischen Verschiebungen noch unbekannter Verbindungen ermöglichen.

Die weiteren Untersuchungen dieser Arbeit wurden durch die NMR-Untersuchungen veranlaßt. So verlangte die aus NMR-Daten nahegelegte Annahme, daß das B-O-B-Gerüst von Tetraalkyldiboroxiden R_2B-O-BR_2 im Gegensatz zu dem des B-N-B-Gerüstes linear sei, nach einer vollständigen IR- und ramanspektroskopischen Analyse dieser beiden Verbindungstypen. Weiterhin ermöglichte es die variable Temperatur-Einrichtung der ^{11}B-NMR-Sonde, die Monomer-Dimer-Gleichgewichte von Amino- und Alkoxyboranen zu untersuchen und so die praktisch nur qualitativen Literaturangaben hierüber auf ein gesichertes Fundament zu stellen.

Bedingt durch die systematischen Untersuchungen waren die präparativen Arbeiten sehr vielfältig; sie führten fast zwangsläufig zur Vereinfachung bekannter oder zur Entwicklung neuer Synthesen. Neben der Darstellung von Alkylborhalogeniden und gemischt substituierten Verbindungen des Typs BXYZ wurde die Chemie der Bis(dialkylamino)-borfluoride und der Diborylamine ausführlich untersucht, zweier Verbindungsklassen, von denen zu Beginn der vorliegenden Arbeit nur sporadische Angaben vorlagen.

B. BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

I. Darstellung von Alkylborhalogeniden

Eine kürzlich erschienene Übersicht über Alkylborhalogenide [8] beschreibt zahlreiche Bildungsweisen für Verbindungen R_2BHal und $RBHal_2$. Wenngleich z.B. alle Methylborhalogenide bis auf das Methylbordijodid beschrieben sind, so gibt es dennoch nur für das $MeBBr_2$ eine im präparativen Maßstab ausführbare Darstellungsvorschrift. Für die weiter unten beschriebenen NMR-Untersuchungen benötigten wir aber größere Mengen an Methyl- und Äthylborhalogeniden als Ausgangssubstanzen, die nach den folgenden, neuen Wegen nun leicht zugängig sind.

1. Darstellung aus Zinntetraalkylen und Borhalogeniden

Die Alkylierung von Borhalogeniden nach (1)

$$SnR_4 + 2\ BHal_3 \longrightarrow R_2SnHal_2 + 2\ RBHal_2 \qquad (1)$$

wurde zuerst von GERRARD et. al. [9] ausführlich beschrieben und zur Darstellung von $EtBCl_2$ und $MeBBr_2$ angewendet. Diese Methode läßt sich aber auch zur Gewinnung von Dialkylborhalogenid heranziehen, wie die in guten Ausbeuten verlaufende Darstellung von Dimethylborbromid [10] lehrt. Wie eigene Versuche ergaben, werden bei Einsatz von BJ_3 drei Alkylgruppen des Tetraalkylzinns übertragen, wie es folgende Reaktionsgleichungen beschreiben.

$$SnMe_4 + 2\ BCl_3 \longrightarrow Me_2SnCl_2 + 2\ MeBCl_2 \qquad (2)$$

$$SnMe_4 + BBr_3 \longrightarrow Me_2SnBr_2 + Me_2BBr \qquad (3)$$

$$SnMe_4 + BJ_3 \longrightarrow Me_2SnJ_2 + Me_2BJ \qquad (4)$$

$$SnMe_4 + 3\ BJ_3 \longrightarrow MeSnJ_3 + 3\ MeBJ_2 \qquad (5)$$

2. Darstellung aus Aminoboranen und Borhalogeniden

Die Zinntetraalkylmethode ist ungeeignet zur Darstellung von Alkylborfluoriden $R_{3-n}BF_n$ und liefert Dialkylborchloride R_2BCl nur in mäßigen Ausbeuten. Für die Gewinnung dieser Verbindungen ist das Reaktionsprinzip (6) ungleich besser.

$$X_2B\text{-}NR_2 + BHal_3 \longrightarrow X_2BHal + Hal_2B\text{-}NR_2 \qquad (6)$$

Es wurde erstmals von BECHER[11] zur Synthese des Dimethylborfluorids angewendet. Die treibende Kraft der Reaktion ist die Bildung der energiearmen Verbindungen $R_2N\text{-}BCl_2$ bzw. $(R_2N\text{-}BF_2)_2$, welche sofortigen und exothermen Reaktionsablauf bewirkt. Die Ausbeuten an Dialkylborhalogenid sind bei genügend großen Ansätzen nahezu quantitativ. Die Reaktionsgleichungen (7-9) beschreiben die durchgeführten Synthesen.

$$MeB(NMe_2)_2 + 2\ BF_3 \longrightarrow [Me_2N\text{-}BF_2]_2 + MeBF_2 \qquad (7)$$

$$R_2B\text{-}NEt_2 + BF_3 \longrightarrow \tfrac{1}{2}\,[Et_2N\text{-}BF_2]_2 + R_2BF \qquad (8)$$

$$R_2B\text{-}NEt_2 + BCl_3 \longrightarrow Et_2N\text{-}BCl_2 + R_2BCl \qquad (9)$$

R = Me, Et

Die Methylborhalogenide werden frei von BCl_3 bzw. BF_3 gewonnen, wenn man einen Borhalogenid-Unterschuß anwendet. (Auf diese Weise läßt sich z.B. über $MeBCl_2$ ein $MeB(NMe_2)_2$ gewinnen, welches frei von dem sonst immer vorhandenen $B(NMe_2)_3$ ist.) Das zur Synthese von $MeBF_2$ verwendete $MeB(NMe_2)_2$ kann stark mit $B(NMe_2)_3$ verunreinigt sein, da gemäß $B(NMe_2)_3 + 3\ BF_2 \longrightarrow$ $\tfrac{3}{2}\,[F_2B\text{-}NMe_2]_2$ keine leichtflüchtigen Produkte entstehen.

3. Eigenschaften der Alkylborhalogenide

Die nach (2-5) bzw. (7-9) bereiteten Alkylborhalogenide erwiesen sich NMR-spektroskopisch als sehr rein (vgl. S. 72). Me_2BJ_2 und Et_2BF sind in der Literatur bisher nicht beschrieben. Die Fluoride und Chloride entzünden sich an Luft, die Methylborbromide und -jodide nicht, jedoch färben sich die Methylborjodide am Licht sehr schnell unter Jodausscheidung violett. Die zur Charakterisierung der Alkylborhalogenide dienenden Siedepunkte sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1 Siedepunkte von Alkylborhalogeniden

Verbindung	Kp_{720}	Verbindung	Kp_{720}
$MeBF_2$	$\sim -60^0$	Me_2BF	$\sim -40^0$
$MeBCl_2$	$\sim 10^0$	Me_2BCl	$\sim 5^0$
$MeBBr_2$	57^0	Me_2BBr	30^0
$MeBJ_2$	132^0	Me_2BJ	65^0
$EtBF_2$	-25^0	Et_2BF	35^0
$EtBCl_2$	50^0	Et_2BCl	78^0

II. Gemischt substituierte Bor-Verbindungen BXYZ

1. Bekannte Glieder

Von den vielen möglichen Bor-Verbindungen BXYZ mit drei verschiedenen Substituenten sind bisher erst einige untersucht und nur sehr wenige isoliert worden. Wenn man der Einfachheit halber die Typen nur durch die Angabe der direkt am Boratom gebundenen Atome in der Form (X, Y, Z) charakterisiert, so lassen sich in Kurzform die bekannten Glieder aufzählen. Isoliert wurden

(B, C, N)[12] (B, N, O)[13] (B, N, P)[14] (B, N, Cl)[15]
(C, N, H)[16] (C, N, Si)[17] (C, N, P)[14] (C, N, S)[18] (C, N, Cl)[19] (C, P, Cl)[20] (C, S, Cl)[18]
(Si, N, Cl)[17] (P, N, O)[14] (P, N, Cl)[14] (H, N, S)[21] (H, N, Cl)[22]

Als instabil und zur Disproportionierung neigend wurden beschrieben
(B, C, O)[12] (C, F, Cl)[23] (N, F, Cl)[24] (N, Cl, Br)[25] (H, P, N)[14],
wobei als Disproportionierungsprodukte einer Verbindung BXYZ immer die einfacheren Verbindungen BXY_2 und BXZ_2 resultieren.

2. Darstellung neuer Glieder

Die systematischen NMR-Untersuchungen an Boranderivaten erforderten die Darstellung weiterer Glieder der Substanzklasse BXYZ. Als Syntheseprinzip wurde dazu ausnahmslos die Komproportionierung $BXY_2 + BXZ_2$ angewendet, weil diese sofort ohne mögliche Nebenreaktionen und Katalyseeffekte die Frage beantwortet, auf welcher Seite das Gleichgewicht (10) liegt.

$$BXY_2 + BXZ_2 \rightleftharpoons 2\ BXYZ \qquad (10)$$

Untersucht wurden nur die jeweils einfachsten Glieder, d.h. solche, die als Zweitliganden nur noch Methylgruppen tragen (R = Me, Et):

$$RB(NMe_2)_2 + RB(OMe)_2 \rightleftharpoons 2\ RB(NMe_2)OMe \qquad (11)$$

$$RB(NMe_2)_2 + RBF_2 \rightleftharpoons 2\ RB(NMe_2)F \qquad (12)$$

$$MeB(NMe_2)_2 + MeB(SMe)_2 \rightleftharpoons 2\ MeB(NMe_2)SMe \qquad (13)$$

$$MeB(OMe)_2 + MeB(SMe)_2 \rightleftharpoons 2\ MeB(OMe)SMe \qquad (14)$$

$$MeB(OMe)_2 + MeBF_2 \rightleftharpoons 2\ MeB(OMe)F \qquad (15)$$

$$RB(OMe)_2 + RBCl_2 \rightleftharpoons 2\ RB(OMe)Cl \qquad (16)$$

$$ClB(NMe_2)_2 + ClB(OMe)_2 \rightleftharpoons 2\ ClB(NMe_2)OMe \qquad (17)$$

Von den Reaktionen (11-17) verlaufen, wie die ^{11}B-NMR-spektroskopische Verfolgung der Umsetzungen zeigte, alle bis auf (14) rasch und quantitativ, das heißt, sechs der sieben aufgezählten gemischten Verbindungen BXYZ sind bei Zimmertemperatur im geschlossenen System stabil. Durch Destillation isolieren und somit als wirklich gegen Disproportionierung stabil erkennen ließen sich jedoch nur die ersten drei: $MeB(NMe_2)OMe$, $MeB(NMe_2)F$ und $MeB(NMe_2)SMe$. Das Gleichgewicht (14) liegt bei allen Temperaturen fast völlig auf der linken Seite. Die Gleichgewichte (15), (16) und (17) verschieben sich mit steigender Temperatur nach links, bei der Destillation reichert sich deshalb stets die leichtest flüchtige Komponente des Systems ($MeBF_2$, $MeBCl_2$, BCl_3) in der ersten Fraktion an, der Siedepunkt des Systems steigt langsam an, und im Rückstand verbleibt die schwerst flüchtige Komponente.

Versuche, $B(NMe_2)(OMe)F$ darzustellen, scheitern an der hohen Bildungstendenz von $(Me_2N\text{-}BF_2)_2$. So lieferte ein Ansatz, der nach (18a) verlaufen sollte, nur die Produkte von (18b); wenngleich ein schwaches ^{11}B-NMR-Signal bei -19,8 ppm die Gegenwart geringer Mengen der erwarteten Verbindung im Gemisch anzuzeigen scheint.

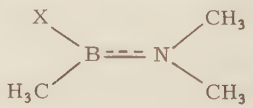
$$(MeO\text{-}BF_2)_3 + 2\ B(NMe_2)_3 + B(OMe)_3 \begin{cases} \not\longrightarrow & 6\ B(NMe_2)(OMe)F \qquad (18a) \\ \longrightarrow & 2\ B(OMe)_3 + B(NMe_2)_3 \\ & \quad + \tfrac{3}{2}\ (Me_2N\text{-}BF_2)_2 \qquad (18b) \end{cases}$$

Bestätigt wird das Ergebnis der Umsetzung (18b) durch die heftig und quantitativ verlaufende Reaktion (19).

$$(F_2B\text{-}OMe)_3 + B(NMe_2)_3 \longrightarrow B(OMe)_3 + \tfrac{3}{2}\ (Me_2N\text{-}BF_2)_2 \qquad (19)$$

3. Stuktur der neuen Glieder

Die planare Anordnung aller Gerüstatome in den drei stabilen Gliedern der Aminoborane $MeBX(NMe_2)$ (X = OMe, SMe, F) wird durch das ^{1}H-NMR-Spektrum bewiesen. Es zeigt zwei Signale (Flächenverhältnis 1:1) für die $N\text{-}CH_3$-Gruppen. Danach sind diese nicht-äquivalent, entsprechend (a).



(a)

Somit ist freie Rotation um die B-N-Bindung ausgeschlossen.
Im IR-Spektrum liegen die B-N-Valenzschwingungsfrequenzen im normalen Bereich: bei 1529 cm^{-1} für X = F, bei 1513 cm^{-1} für X = OMe und bei 1505 cm^{-1} für X = SMe.
$MeB(NMe_2)F$ ist bei Zimmertemperatur weitgehend monomer und erst bei Temperaturen um 0^0C überwiegt sein Dimeres (vgl. S. 89).

4. Diskussion

Die bisher bekannten stabilen Vertreter des Typs BXYZ tragen bis auf zwei Ausnahmen alle eine Aminogruppe. Diese scheint demnach eine notwendige Bedingung für die Stabilität derartiger Verbindungen zu sein. Die instabilen Aminoborane dieses Typs enthalten alle als weitere Liganden solche aus der 6. und 7. Hauptgruppe des Periodensystems, also wanderungsfreudige Gruppen. Zu der thermodynamischen Stabilisierung dieser Verbindungsklasse durch die B-N-Bindung muß also zusätzlich eine kinetische Stabilisierung durch eine wenig austauschfreudige B-B-, B-C-, B-Si- oder B-P-Bindung hinzukommen, damit destillierbare Verbindungen resultieren.

Daß diese beiden Effekte die Stabilität von BXYZ-Verbindungen ausmachen, zeigt der Zerfall der Verbindungen $MeB(NMe_2)F$ und $MeB(NMe_2)H$ bei Temperaturen oberhalb von 100^0 gemäß (20) und (21):

$$2\ MeB(NMe_2)F \longrightarrow {}^1/_2\ (Me_2N\text{-}BF_2)_2 + Me_2N\text{-}BMe_2 \qquad (20)$$

$$2\ MeB(NMe_2)H \longrightarrow {}^1/_2\ (Me_2N\text{-}BH_2)_2 + Me_2N\text{-}BMe_2 \qquad (21)$$

III. Bis(dialkylamino)-borfluoride

1. Darstellung

Die bisher bekannten Bis(dialkylamino)-borfluoride $(Me_2N)_2BF$ [26] und $[(Me_3Si)_2N]_2BF$ [27] wurden nach Methoden erhalten, die für präparative Maßstäbe wenig geeignet sind. BURG und BANUS [26] erhielten $(Me_2N)_2BF$ gemäß (22) und (23), und die Darstellung von $[(Me_3Si)_2N]_2BF$ durch RUSS und McDIARMID [27] gemäß (24) stellt einen Spezialfall dar.

$$(Me_2N\text{-}BF_2)_2 \xrightarrow{T} 2\ Me_2N\text{-}BF_2 \rightleftharpoons (Me_2N)_2BF + BF_3 \qquad (22)$$

$$BF_3 + NMe_3 \longrightarrow BF_3{\cdot}NMe_3\downarrow \qquad (23)$$

$$2\ (Me_3Si)_2NNa + BF_3 \longrightarrow 2\ NaF + [(Me_3Si)_2N]_2BF \qquad (24)$$

Am besten geeignet zur Synthese dieser Verbindungsklasse erscheint die Komproportionierungsreaktion (25),

$$m\ B(NR_2)_3 + n\ BHal_3 \longrightarrow m{+}n\ (R_2N)_m BHal_n \qquad (25)$$

die alle anderen Dialkylaminoborhalogenide in guten Ausbeuten liefert [28,29]. Es zeigte sich aber, daß beim Einblasen von BF_3 in $B(NR_2)_3$ kein $(R_2N)_2BF$ entsteht.

Verfolgt man den Reaktionsablauf ^{11}B-NMR-spektroskopisch, so ist auch nach Zugabe der kleinsten Menge an BF_3 kein $(R_2N)_2BF$ nachweisbar, sondern nur $(R_2N\text{-}BF_2)_2$. Demnach unterbleibt die Brutto-Reaktion (26), da in anderer Reaktionsfolge energieärmere Endprodukte geliefert werden. Wahrscheinlich entstehen im ersten Teilschritt (27) durch Substituentenaustausch die beiden möglichen Aminoborfluoride. Von ihnen reagiert $R_2N\text{-}BF_2$ sofort mit sich selbst unter Dimerisation (28), desgleichen $(R_2N)_2BF$ mit BF_3, und zwar schneller als mit $B(NR_2)_3$, ebenfalls unter Bildung von dimerem $(R_2N\text{-}BF_2)_2$ (29):

$$2\ B(NR_2)_3 + BF_3 \longrightarrow 3\ FB(NR_2)_2 \qquad (26)$$

$$B(NR_2)_3 + BF_3 \longrightarrow FB(NR_2)_2 + F_2B\text{-}NR_2 \qquad (27)$$

$$2\ F_2B\text{-}NR_2 \longrightarrow (F_2B\text{-}NR_2)_2\downarrow \qquad (28)$$

$$FB(NR_2)_2 + BF_3 \longrightarrow (F_2B\text{-}NR_2)_2\downarrow \qquad (29)$$

Daß $(R_2N)_2BF$ trotz seiner geringen Konzentration schneller mit BF_3 reagiert als $B(NR_2)_3$, läßt sich damit erklären, daß die Addition von BF_3 an $(R_2N)_2BF$

sterisch begünstigt ist, und außerdem bei der Reaktion sofort das dimere Aminobordifluorid entsteht. Dieses vermag mit $B(NR_2)_3$ nicht weiter zu reagieren. Es ist Endprodukt der Reaktion auch bei Anwendung von BF_3-Unterschuß. Im Gegensatz zu dimerem $R_2N\text{-}BF_2$ sollte sich monomeres $R_2N\text{-}BF_2$ mit $B(NR_2)_3$ nach (30) umsetzen

$$R_2N\text{-}BF_2 + B(NR_2)_3 \longrightarrow 2\ FB(NR_2)_2 \qquad (30)$$

und Bis(dialkylamino)-borfluoride liefern. Tatsächlich entstehen beim Erhitzen stöchiometrischer Mengen von Tris(dialkylamino)-boran und Dialkylaminobordifluorid auf ungefähr 150° (wobei letzteres teilweise monomer vorliegt) in quantitativer Ausbeute Bis(dialkylamino)-borfluoride. Unter diesen Bedingungen wird auch die Brutto-Reaktion (26) realisiert, und zwar wurden die Glieder mit R = Me, Et und Bu dargestellt. Eine andere Möglichkeit zur Synthese von $(R_2N)_2BF$ bietet sich im Halogenaustausch nach (31) an,

$$(R_2N)_2BCl + SbF_3 \longrightarrow (R_2N)_2BF + SbF_2Cl \qquad (31)$$

den BRINCKMAN und STONE [30] zur Darstellung von Divinylborfluorid aus Divinylborchlorid nutzten. Versuche mit Bis(diäthylamino)-borchlorid und SbF_3-Überschuß lieferten jedoch nur schwarze, untraktierbare Massen; mit einem Unterschuß an SbF_3 fand bei Zimmertemperatur keine Reaktion statt.

2. Physikalische Eigenschaften und Struktur

Die Tabelle 2 enthält die physikalischen Daten der dargestellten Verbindungen.

Tabelle 2 Physikalische Daten der Bis(dialkylamino)-borfluoride

Verbindung	Kp.	n_D^{20}
$(Me_2N)_2BF$	27°/18 mm	-
$(Et_2N)_2BF$	52°/ 9 mm	1,4187
$(Bu_2N)_2BF$	140°/ 9 mm	1,4371

Die als Kapillarfilme aufgenommenen IR-Spektren gleichen weitgehend denen anderer Bis(dialkylamino)-borane, woraus man auf analoge Struktur- und Bindungsverhältnisse schließen kann. Der Spektrenvergleich ergibt die Zuordnungen der Tabelle 3.

Tabelle 3 B-N- und B-X-Schwingungsbanden (in cm^{-1}) von Bis(dialkylamino)-boranen $(R_2N)_2BX$

R X	Me F	Et F	Bu F	Me [31] Cl	Me [31] Br	Me [31] J	Me [32] H	Me [32] Me
ν_{as} $^{10}BN_2$	1560	1531	1522	1558	1555	1552	1548	1521
ν_{as} $^{11}BN_2$	1541	1509	1498	1539	1536	1532	1530	1502
ν_s $^{10}BN_2$	1416	1403	1400	1415	1416	1412	1409	1392
ν_s $^{11}BN_2$	1405	1380	1382	1401	1400	1397	1398	1376
$\nu^{10}BX$	1128	} 1140	-	918	} 867	} 842	} 2450	891
$\nu^{11}BX$	1115		-	898				878

Innerhalb der Reihe der Bis(dimethylamino)-borane nimmt demnach die Stärke der B-N-Bindung nur geringfügig ab, wenn man das Fluoratom gegen schwerere Halogene austauscht, und der induktive Effekt des Fluors macht sich, im Gegensatz zu den monomeren Dialkylaminobordihalogeniden [29] nur geringfügig in einer Verstärkung der B-N-Bindung bemerkbar. Die Abnahme der B-N-Frequenz im $(Et_2N)_2BF$ und $(Bu_2N)_2BF$ bedeutet wohl eine stärkere Verdrillung der NC_2-Ebene gegen die BN_2-Ebene, welche die B-N-π-Bindung schwächt. Wie das Ansteigen von νBF im $(Et_2N)_2BF$ zeigt, wird dies durch eine verstärkte B-F-π-Bindung kompensiert.

Die NMR-Daten der dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4 Chemische Verschiebungen von Bis(dialkylamino)-borfluoriden $(R_2N)_2BF$

Kern	R = Me	Et	Bu
^1H	-2,60	-2,89 -1,03 *) Quartett Triplett	--
^{11}B	-21,8	-22,5	-22,5
^{19}F	+134	+133	+129
*) $^3J_{H-C-C-H}$ = 7,5 Hz			

Die ^{1}H-NMR-Spektren sprechen für eine weitgehend freie Rotation der R_2N-Gruppen um die B-N-Bindungen. In einem starren Molekül wären für N-CH_3 bzw. N-CH_2 jeweils zwei Signale zu erwarten, da sich die beiden N-ständigen Alkylreste dann in verschiedener magnetischer Umgebung befänden.

Bezüglich der fehlenden B-F-Kopplung, die sich hier wie in anderen Molekülen nicht befriedigend deuten läßt, wird auf S. 46 verwiesen.

Die chemischen Verschiebungen δ^{11}B liegen im erwarteten Bereich. Nach Gleichung (72) S. 42 errechnet sich für $(R_2N)_2BF$ δ_σ zu -141 ppm, δ_π zu +103 ppm und δ_N zu +18 ppm, und damit δ^{11}B zu -20 ppm, in relativ guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten.

3. Stabilität

BURG und BANUS [26] beobachteten einen Zerfall von $(Me_2N)_2BF$ in NMe_3 und polymeres $(MeN-BF)_x$. Kernresonanzspektroskopisch ließ sich diese Zersetzung nicht bestätigen. Vielmehr wandelt sich die Verbindung in Umkehr der Bildungsgleichung (30) mit einer Halbwertzeit von etwa drei Tagen in die Ausgangsverbindungen $B(NMe_2)_3$ und $(Me_2N-BF_2)_2$ zurück. Aus diesem Grunde ist es schwierig, analysenreines $(Me_2N)_2BF$ darzustellen, weil bei seiner Destillation immer etwas $B(NMe_2)_3$ gebildet und mitgeschleppt wird, während sich das schwerer flüchtige $(Me_2N-BF_2)_2$ im Rückstand anreichert.

Im Gegensatz zu $(Me_2N)_2BF$ sind die Äthyl- und Butylverbindung bei Raumtemperatur stabil. Auch nach Monaten zeigten ihre NMR-Spektren keine Zersetzungsprodukte. Die Ursache dieser Stabilität dürften sterische Effekte sein. Die sperrigen Äthyl- und Butylgruppen erschweren oder verhindern den für die Ligandenaustauschreaktion nötigen Übergangszustand (a) und erlauben höchstens noch den Fluor-Austausch über (b), der jedoch nicht zur Zersetzung führt.

(a)

(b)

Wir haben es hier also mit einer kinetischen Stabilisierung zu tun, denn thermodynamisch dürften die Zersetzungsprodukte $(R_2N-BF_2)_2$ und $B(NR_2)_2$ stabi-

ler sein, in erster Linie wegen der Dimerisierungs- und Gitterenergie der Dialkylaminobordifluoride.

4. Chemische Eigenschaften

a. Substitution des Fluors

Die chemischen Eigenschaften der Bis(dialkylamino)-borfluoride sollten denen der anderen Bis(dialkylamino)-borhalogenide gleichen, eventuell mit dem Unterschied, daß die B-F-Bindung wegen ihres stärkeren π-Anteils weniger reaktiv ist. So sollte das Fluor nucleophil substituierbar sein, wobei der Einsatz von Aluminiumverbindungen wegen der hohen Bildungsenergie der Al-F-Bindung vorteilhaft scheint. Die Reaktionen wurden mit $(Et_2N)_2BF$ studiert.

Die Alkylierung von $(Et_2N)_2BF$ mit Methyllithium liefert Bis(diäthylamino)-methylboran. Die verminderte Reaktivität der B-F-Bindung im Vergleich zur B-Cl-Bindung zeigt sich hier an der geringen Ausbeute von 65%. Im Rückstand der Reaktion findet sich $LiNEt_2$, welches durch Spaltung der B-N-Bindung entstanden ist, die sich in ihrer Reaktivität also schon der B-F-Bindung nähert. Die auf Grund dieser Spaltung zu erwartenden Nebenprodukte $Me_2B\text{-}NEt_2$ und $MeB(NEt_2)F$ entgingen wegen der Kleinheit des Ansatzes der Isolierung.

Die Hydrierung von $(Et_2N)_2BF$ mit aktiver LiH-Suspension in Äther mißlingt, die jedoch mit $^1/_4$ Mol $LiAlH_4$ Bis(diäthylamino)-boran liefert. Der exotherme Halogenaustausch gelingt, wie oben angedeutet, mit $AlCl_3$, allerdings nur in Benzol und bei möglichst kurzer Reaktionszeit. Wahrscheinlich beruhen die Schwierigkeiten auf der Konkurrenz mit einer Säure-Basenreaktion zwischen Aminoboran und $AlCl_3$, die über Addukte schließlich Zersetzungsprodukte liefert.

b. Reaktion mit HCl

An $(Me_2N)_2BF$ wird HCl nur addiert. Es bildet sich mit 2 HCl das Salz $[(Me_2NH)_2BFCl]Cl$ in Analogie zur HCl-Reaktion von $(Me_2N)_2BCl$ [33]. Daß nicht das Salz $[(Me_2NH)_2BCl_2]F$ entstanden ist, beweist das Dublett im ^{11}B-NMR-Spektrum mit I_{BF} = 48 Hz bei -6,3 ppm. Das Salz $[(Me_2NH)_2BFCl]Cl$ ist hydrolytisch stabiler als $[(Me_2NH)_2BCl_2]Cl$. Es wird erst bei 60° in einigen Minuten zu Borsäure und Ammoniumsalzen abgebaut, während letzteres schon in der Kälte rasch hydrolysiert [33].

Erwartungsgemäß und in Analogie zu $(Et_2N)_2BCl$ spaltet HCl eine B-N-Bindung des Aminoborans $(Et_2N)_2BF$. Von den nach (32)

$$(Et_2N)_2BF + 2\,HCl \longrightarrow [Et_2NH_2]Cl + Et_2N\text{-}BFCl \qquad (32)$$

$$(Et_2N)_2BF + 3\,HCl \longrightarrow [Et_2NH_2]Cl + Et_2NH \cdot BFCl_2 \qquad (33)$$

zu erwartenden Produkten wird jedoch nur das Diäthylamin-hydrochlorid quantitativ isoliert. Das ^{11}B-NMR-Spektrum der eingeengten Reaktionslösung zeigt am Anfang vorwiegend das Signal von Et_2N-BFCl. Diese Verbindung zerfällt relativ rasch in $Et_2N\text{-}BCl_2$ und $(Et_2N\text{-}BF_2)_2$, die schon nach einem Tag die Hauptprodukte darstellen. Daneben zeigt sich noch ein Dublett-Signal bei -6 ppm mit I_{BF} = 67 Hz, welches dem dimeren Et_2N-BFCl zuzuordnen ist. Weiterhin nehmen mit der Zeit Zersetzungs-Signale bei 0 ppm zu, die u.a. evtl. vom $Et_2NH \cdot BF_3$ stammen könnten. Et_2N-BFCl läßt sich durch Vakuum-Destillation weder anreichern noch reinigen. Reaktionen von $(Et_2N)_2BF$ mit 2 HCl bei -40^0 und -78^0 liefern ähnliche Ergebnisse mit einer etwas größeren Ausbeute an $(Et_2N\text{-}BFCl)_2$. Zur Sicherung der angegebenen ^{11}B-NMR-Zuordnung wurde versucht, Et_2N-BFCl bei hohen Temperaturen aus $Et_2N\text{-}BF_2$ und $Et_2N\text{-}BCl_2$ zu synthetisieren. Das ^{11}B-NMR-Spektrum des Gemisches zeigte jedoch nach tagelangem Erhitzen auf 200^0 und anschließendem Abschrecken nur sehr intensitätsschwache Signale von Et_2N-BFCl bei -24,4 ppm sowie von $(Et_2N\text{-}BFCl)_2$ bei -6,0 ppm mit I_{BF} = 66 Hz.

Läßt man $(Et_2N)_2BF$ in überschüssiges HCl eintropfen, dann bildet sich gemäß (33) $Et_2NH \cdot BFCl_2$. Dieses konnte nur als flüssiges Rohprodukt isoliert werden. Es entsteht vermutlich aus Et_2N-BFCl durch HCl-Addition. Durch die HCl-Anlagerung wird also die Disproportionierung des gemischten Aminoborhalogenids verhindert. Damit gleicht $(Et_2N)_2BF$ in seinem Verhalten gegenüber HCl dem Chlorid $(Et_2N)_2BCl$ [33]. Das ^{11}B-NMR-Spektrum des ungereinigten $Et_2NH \cdot BFCl_2$ zeigt nur ein Signal bei -7,1 ppm mit I_{BF} = 68 Hz.

IV. Diborylamine RXB-NR-BXR

1. Darstellung

Seit ihrer Entdeckung durch NÖTH [34] ist die Verbindungsklasse der Diborylamine um wenige Glieder bereichert worden, ihre Chemie aber relativ weitgehend unerforscht. Man kennt deshalb nur die folgenden Darstellungsverfahren:

a) Das gängigste Verfahren ist das der Silazan-Spaltung durch Borhalogenide nach (34). Die Spaltung der Si-N-Bindung durch ein Borhalogenid entdeckten BURG und KULLAM [35]; sie wurde erstmals von NÖTH [34] zur gezielten B-N-Spaltung und damit zur Diborylaminsynthese herangezogen.

$$R_3Si\text{-}NH\text{-}SiR_3 + 2\ X_2B\text{-}Hal \longrightarrow 2\ R_3SiHal + X_2B\text{-}NR\text{-}BX_2 \qquad (34)$$

Dabei zeigte sich, daß Verbindungen $X_2B\text{-}NH\text{-}BX_2$ nur dann isolierbar sind, wenn die Substituenten X nicht wanderungsfähig sind. Ist X = H, ein Halogen, so erfolgt Umlagerung nach (35), so daß nur diese Produkte als Ergebnis der Silazanspaltung auftreten.

$$RXB\text{-}NH\text{-}BXR \longrightarrow \tfrac{1}{3}\,(RB\text{-}NH)_3 + BRX_2 \qquad (35)$$

Deshalb konnte NÖTH [34] nach (34) nur die Diborylamine mit X = F und X = Br isolieren. Die als Zwischenstufe formulierten durch gestaffelte B-N-Spaltung entstandenen monosubstituierten Produkte $R_2B\text{-}NH\text{-}SiR_3$ wurden spektroskopisch gefaßt. Sie sind inzwischen Objekt einer eingehenden Studie gewesen [36]. Die einzigen bisher durch Silazanspaltung gewonnenen Diborylamine, in denen X keine Alkyl- oder Arylgruppe ist, sind das von HENNIG und NÖTH [37] beschriebene $F_2B(Me_2NB)NBF_2$, das von LAPPERT und SRIVASTAVA [38] erwähnte (I)

(I)

und das von FINCH et al. [39] nicht rein isolierte (II)

(II)

b) Von LAPPERT und MAJUMDAR [40] wurde auch die Verbindung

$$2\ (RNH)_2BCl + 3\ RNH_2 \longrightarrow 2\ RNH_3\text{-}Cl + (RNH)_2B\text{-}NR\text{-}B(NHR)_2 \qquad (36)$$

zur Diborylaminsynthese angegeben. Dieses ist jedoch nur bei einem sterisch abgesättigten Verbindungen anwendbar, da für Verbindungen mit kleinen Alk

R = Bu^t-Gruppen sind.

c) Ein recht einfacher und auch vielseitig anwendbarer Syntheseweg wurde von KÖSTER und IWASAKI [41] erarbeitet. Er besteht in der Wasserstoffabspaltung aus 2 Molekülen Dialkylboran und einem Molekül primärem Amin gemäß (37).

$$(R_2BH)_2 + R'NH_2 \longrightarrow 2\ H_2 + R_2B\text{-}NR'\text{-}BR_2 \qquad (37)$$

Auf diesem Wege wurden vor allem einige Borolanyl-Verbindungen gewonnen.

a. Symmetrische Diborylamine $X_2B\text{-}NR\text{-}BX_2$

Außer den skizzierten Synthesen und spärlichen Angaben über einige Reaktionen der genannten Diborylamine lagen zu Beginn unserer Untersuchungen an dieser interessanten Verbindungsklasse keine weiteren Angaben vor. Zur Aufklärung von Struktur und Reaktivität dieser Substanzklasse waren einfachere Glieder erforderlich, die nach den bereits erwähnten, z.T. aber auch auf einigen neuen Wegen erhalten wurden.

Die Spaltung von Hexamethyldisilazan mit Diäthylborchlorid ergab in Analogie zu (34) Tetraäthyldiborylamin $Et_2B\text{-}NH\text{-}BEt_2$. Aus Heptamethyldisilazan und Dimethylborbromid resultierte Pentamethyldiborylamin $Me_2B\text{-}NMe\text{-}BMe_2$. Eine dürftige Ausbeute erzielte man hingegen bei der Spaltung von Hexamethyldisilazan mit Methyl-dimethylamino-borchlorid nach (38). Die Ursache liegt in der Ausweichreaktion (39):

$$2\ MeB(NMe_2)Cl + Me_3Si\text{-}NH\text{-}SiMe_3 \longrightarrow 2\ Me_3SiCl + Me(Me_2N)B\text{-}NH\text{-}B(NMe_2)Me \qquad (38)$$

$$Me(Me_2N)B\text{-}NH\text{-}B(NMe_2)Me \longrightarrow {}^1/_3\ (MeB\text{-}NH)_3 + MeB(NMe_2)_2 \qquad (39)$$

Das für spektroskopische Untersuchungen wertvolle Tetramethyldiborylamin $Me_2B\text{-}NH\text{-}BMe_2$ läßt sich nicht aus Hexamethyldisilazan und Me_2BCl bzw. Me_2BBr gewinnen, weil sich sein Siedepunkt von dem des entstehenden Me_3SiCl bzw. Me_3SiBr zu wenig unterscheidet. Deshalb verwendet man als Silazankomponente Diäthyl-tetramethyl-disilazan $EtMe_2Si\text{-}NH\text{-}SiMe_2Et$, da das bei der Silazanspaltung mit Me_2BBr anfallende $EtMe_2SiBr$ sich gut von $Me_2B\text{-}NH\text{-}BMe_2$ trennen läßt.

Im Verlauf der weiteren Untersuchungen (vgl. S. 24) wurde eine weitere Darstellung entdeckt, die angesichts der umständlichen Darstellung des Diäthyltetramethyl-disilazans zweckmäßiger erscheint: $Me_2B\text{-}SMe$ reagiert mit der

stöchiometrischen Menge an Ammoniak zu $Me_2B\text{-}NH_2$. Mit einem Unterschuß an Ammoniak entsteht nach NMR-spektroskopischer Sicherung glatt $Me_2B\text{-}NH\text{-}BMe_2$. Durch den Kontrollversuch (41) wird die Umsetzung von $Me_2B\text{-}SMe$ mit NH_3 eindeutig gesichert.

$$Me_2B\text{-}SMe + NH_3 \longrightarrow Me_2B\text{-}NH_2 + MeSH \quad (40)$$

$$Me_2B\text{-}SMe + Me_2B\text{-}NH_2 \longrightarrow Me_2B\text{-}NH\text{-}BMe_2 + MeSH \quad (41)$$

Damit hat man nun über das leicht zugängliche $Me_2B\text{-}SMe$ [42] eine bequeme Darstellungsmethode für Tetramethyldiborylamin an der Hand.
$Et_2B\text{-}NMe\text{-}BEt_2$ ist aus $Me_3Si\text{-}NMe\text{-}SiMe_3$ und Et_2BCl unzugänglich, denn die Reaktion bleibt auf der ersten Stufe, $Et_2B\text{-}NMe\text{-}SiMe_3$, stehen. Deshalb muß man den Umweg über das schlecht darstellbare $Et_2B\text{-}NMeLi$ einschlagen, wobei nach (42) und (43) das benötigte Diborylamin in 10% Ausbeute anfällt.

$$Et_2B\text{-}NHMe + LiMe \longrightarrow CH_4 + Et_2B\text{-}NMeLi \quad (42)$$

$$Et_2B\text{-}NMeLi + Et_2BCl \longrightarrow Et_2B\text{-}NMe\text{-}BEt_2 + LiCl \quad (43)$$

Auf gleichem Wege wird in noch schlechterer Ausbeute aus $Me_2B\text{-}NHMe$ und Me_2BBr Pentamethyldiborylamin $Me_2B\text{-}NMe\text{-}BMe_2$ als farblose Flüssigkeit isoliert.

b. Unsymmetrische Diborylamine $R_2B\text{-}NH\text{-}BRX$

Die bisher beschriebenen Beispiele tragen an den Boratomen beiderseits die gleichen Substituenten. Um die Existenzfähigkeit von unsymmetrisch substituierten Diborylaminen zu prüfen, wurden die Zwischenstufen der zu den Diborylaminen führenden Reaktion (34), die Silylaminoborane $X_2B\text{-}NH\text{-}SiR_3$, isoliert und mit einem weiteren Borhalogenid R_2BHal umgesetzt. Vom Standpunkt des Aufbaus von B-N-Ketten sollten vor allem Diborylamine der allgemeinen Formel $R_2B\text{-}NH\text{-}BR\text{-}NR_2$ hergestellt werden. Ihre Darstellung wurde sowohl nach (44) wie nach (45) angestrebt, wobei vor der präparativen Aufarbeitung der Reaktionsverlauf ^1H-NMR-spektroskopisch verfolgt wurde.

$$Me_2N\text{-}BMe\text{-}NH\text{-}SiMe_3 + Me_2BBr \longrightarrow Me_3SiBr + Me_2N\text{-}BMe\text{-}NH\text{-}BMe_2 \quad (44)$$

$$R_2B\text{-}NH\text{-}SiMe_3 + MeB(NMe_2)Cl \longrightarrow Me_3SiCl + R_2B\text{-}NH\text{-}BMe\text{-}NMe_2 \quad (45)$$

R = Me, Et

Reaktion (44) läuft momentan ab, Reaktion (45) benötigt bei Raumtemperatur wenige Stunden. Beide Reaktionen liefern jedoch kein Diborylamin, sondern nur deren Zerfallsprodukte $R_2B\text{-}NMe_2$ und $(RB\text{-}NH)_n$. $(RB\text{-}NH)_n$ fällt im Falle von (45) als Borazol, bei (44) vorwiegend als polymeres Borazin an. Falls also die erwarteten Diborylamine (Dibordiazene) überhaupt bei diesen Reaktionen entstehen, müssen sie sich sehr rasch im Sinne von (46) stabilisieren.

$$R_2B\text{-}NH\text{-}BR'\text{-}NR_2 \longrightarrow R_2B\text{-}NR_2 + \frac{1}{n}(R'B\text{-}NH)_n \qquad (46)$$

c. Aufbau von B-N-Ketten

Die Frage, ob die Analogie Äthylen-Aminoboran sich auch auf die Konjugationseffekte bei kettenförmigen Verbindungen (Polyolefin-Polyborazen) ausdehnen läßt, veranlaßte, das Syntheseprinzip der Diborylamine auf derartige Produkte zu übertragen. Allerdings dämpfte die beobachtete Instabilität von Dibordiazenen die Erwartung stabiler Polyborazene. Dazu wurde einmal ein Bis(silylamino)-boran nach (47) umgesetzt, um zu einem Tribordiazen zu gelangen:

$$MeB(NMe\text{-}SiMe_3)_2 + 2\ Me_2BBr \longrightarrow 2\ Me_3SiBr + Me_2B\text{-}NMe\text{-}BMe\text{-}NMe\text{-}BMe_2 \qquad (47)$$

Die bei Raumtemperatur ablaufende Umsetzung führt jedoch nur zu Zersetzungsprodukten des erwarteten Tribordiazens nach (48),

$$Me_2B\text{-}NMe\text{-}BMe\text{-}NMe\text{-}BMe_2 \longrightarrow {}^1/_3\,(MeB\text{-}NMe)_3 + Me_2B\text{-}NMe\text{-}BMe_2 \qquad (48)$$

wobei das als Zerfallsprodukt auftretende Diborylamin unter den Reaktionsbedingungen seinerseits zum Teil nach (49) weiter zerfällt.

$$Me_2B\text{-}NMe\text{-}BMe_2 \longrightarrow {}^1/_3\,(MeB\text{-}NMe)_3 + BMe_3 \qquad (49)$$

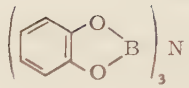
Eine weitere Möglichkeit zum Aufbau eines Tribordiazensystems erwartete man von der bei -40^0 durchgeführten Einwirkung von N-metalliertem Methylbor-bis(methylamid) auf Me_2BBr (50).

$$MeB(NMeLi)_2 + 2\ Me_2BBr \longrightarrow 2\ LiBr + Me_2B\text{-}NMe\text{-}BMe\text{-}NMe\text{-}BMe_2 \qquad (50)$$

Doch auch hier wurden nur BMe_3 und $(MeB\text{-}NMe)_3$ isoliert.
Somit scheinen diese beiden Methoden zum Aufbau von B-N-Ketten ungeeignet.

d. Triborylamine

Bisher ist nur ein Triborylamin bekannt, das durch Ringbildung stabilisierte Benzo-Dioxaborolan-Derivat (I). LAPPERT [38] gewann es durch HCl-Eliminierung aus dem entsprechenden Diborylamin und dem Chlor-Benzodioxaborolan mit Triäthylamin.



(I)

Als weitere Synthesemöglichkeiten für Triborylamine bieten sich an:

1.) Die Umsetzung eines N-metallierten Diborylamins mit R_2BHal,

2.) Die in Analogie zur Synthese von $(Me_3Si)_3N$ und $(Me_3Sn_3)N$ [43] erfolgende Umsetzung von Li_3N mit R_2BHal,

3.) Die Silazanspaltung von $R_2B\text{-}N(SiMe_3)_2$ [36] mit 2 R_2BHal.

Die experimentelle Überprüfung all dieser Möglichkeiten verlief erfolglos.

So erfolgte z.B. bei dem Versuch der N-Metallierung von $Et_2B\text{-}NH\text{-}BEt_2$ mit metallorganischen Verbindungen Spaltung der B-N-Bindung (vgl. S. 26). Andererseits lieferten frisch gemahlenes Li_3N und reines Me_2BBr selbst im Einschlußrohr bei Temperaturen um 100° nur etwas BMe_3 neben unverändertem Ausgangsmaterial. Und schließlich ist die Reaktionsgeschwindigkeit von $Me_2B\text{-}N(SiMe_3)_2$ mit Me_2BBr bei Zimmertemperatur sehr gering, während bei etwa 100° viel BMe_3 und andere Zersetzungsprodukte auftreten. Unter ihnen befindet sich eine Verbindung, die auf Grund ihrer NMR-Daten ($\delta^{11}B$ = -63,8 ppm, δ^1H = -0,79 ppm) als das gesuchte $(Me_2B)_3N$ angesprochen werden könnte. Eine eindeutige Sicherung durch präparative Isolierung gelang allerdings nicht. Deshalb müssen weitere Versuche Aufschluß über die Existenz dieses Triborylamins geben.

2. Physikalische Eigenschaften und Struktur

Siedepunkte, Brechungsindices und ^{11}B-NMR-Daten der neu dargestellten Diborylamine sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5 Physikalische Daten der Diborylamine *)

Verbindung	Kp. [°C/Torr]	n_D^{20}	$\delta^{11}B$
$Me_2B-NH-BMe_2$	71-72/720	-	-56,1
$Me_2B-NMe-BMe_2$	104-107/720	-	-58,5
$Et_2B-NH-BEt_2$	56-58/9	1,4278	-57,1
$Et_2B-NMe-BEt_2$	65-68/8	-	-59,7
$Me(Me_2N)B-NH-B(NMe_2)Me$	77-78/13	1,4455	-33,8

Die N-Methyl-Verbindungen sind alle selbstentzündlich. Das verhinderte eine verläßliche Bestimmung des Brechungsindex.

Die IR-Spektren werden weiter unten im Zusammenhang mit der vollständigen Analyse der Schwingungsspektren ausführlich diskutiert (vgl. S. 79). Typisch für die Spektren ist das Fehlen der intensiven, von einer Satellitenbande (^{10}B) begleiteten BN-Valenzschwingung bei etwa 1500 cm^{-1}. Dies ist verständlich, da in dieser Verbindungsklasse 2 Boratome an ein N-Atom gebunden sind und folglich eine Abschwächung der BN-Bindung die Folge sein muß. Dementsprechend treten mäßig intensive Banden für die symmetrische und asymmetrische NB_2-Valenzschwingung im Bereich von 1200 bis 1450 cm^{-1} auf. Qualitativ läßt sich daraus erkennen, daß der Doppelbindungsanteil in den B-N-Bindungen geringer ist als in den Monoaminoboranen R_2B-NR_2. Ob er größer oder kleiner ist als in den Bis(amino)-boranen $RB(NR_2)_2$, muß erst eine Berechnung der Kraftkonstanten ergeben. Aus den mesomeren Grenzformeln (51) und (52) für die einzelnen Verbindungsklassen läßt sich über

$$\rangle B-\bar{N}-B\langle \longleftrightarrow \rangle B=N-B\langle \longleftrightarrow \rangle B-N=B\langle \qquad (51)$$

$$\rangle \bar{N}-B-\bar{N}\langle \longleftrightarrow \rangle N=B-\bar{N}\langle \longleftrightarrow \rangle \bar{N}-B=N\langle \qquad (52)$$

die Bindungsordnung wenig aussagen, es sei denn, man geht von der Erfahrungstatsache aus, die besagt, daß je größer die Zahl freier Elektronenpaare pro Boratom ist, desto stabiler die Verbindung wird.

*) ^1H-NMR-Daten vgl. S. 53.

Die Möglichkeit einer Elektronendelokalisierung nach (51) und (52), welche in Analogie zu den organischen Polyenen zu einer bathochromen Verschiebung des niedrigsten elektronischen $\pi \longrightarrow \pi^*$-Überganges führen sollte, war Anlaß zu einer UV-Untersuchung an einigen Aminoboranen. Die untersuchten Grundgerüste waren BN_3, CBN_2, $ClBN_2$, C_2BN, Cl_2BN, $C_2B\text{-}NH\text{-}BC_2$ und $C_2N\text{-}BC\text{-}NH\text{-}BC\text{-}NC_2$. Die erhaltenen Spektren erlauben aber noch keine schlüssigen Aussagen, da keine der untersuchten Verbindungen oberhalb von 200 mμ ein Absorptionsmaximum zeigte. Die molare Extinktion an der Grenze des Meßbereiches kurz oberhalb von 200 mμ war eher der Zahl der vorhandenen N-Atome als der Länge des "Konjugationssystems" proportional. Die molaren Extinktionen lassen nicht erkennen, ob ein $n \rightarrow \sigma^*$-Übergang am Stickstoff oder ein $\pi \longrightarrow \pi^*$-Übergang einer B-N-Doppelbindung vorliegt.

Die ^1H- und ^{11}B-NMR-Spektren der Diborylamine werden weiter unten ausführlich diskutiert (vgl. S. 48, 62 , 80). Sie zeigen, daß mit zunehmender Zahl von Akzeptoratomen am Stickstoff die B-N-π-Wechselwirkung geringer wird in der erwarteten Reihenfolge:
$B\text{-}N > B\text{-}N\text{-}Si > B\text{-}NSi_2 > B\text{-}N\text{-}B > B_2NSi > B_3N$.
Die Protonenresonanz von "$(Me_2B)_3N$" gleicht praktisch der von BMe_3 und sein ^{11}B-NMR-Signal liegt 20 ppm niedriger als das von $Me_2B\text{-}NMe_2$ sowie knapp 10 ppm niedriger als das von $Me_2B\text{-}NH\text{-}BMe_2$. Der nicht mehr ausreichende "Schutz" durch das Stickstoffatom (Anfälligkeit zur Bildung von Peroxiden) und die damit bewirkte Ähnlichkeit zu den Boralkylen macht sich chemisch besonders augenfällig in der Selbstentzündlichkeit der N-Methyl-diborylamine bemerkbar.

3. Stabilität

Die Diborylamine sind thermodynamisch instabil. Wird die Temperaturgrenze ihrer kinetischen Stabilisierung überschritten, dann erfolgen Umlagerungen. Eines der Umlagerungsprodukte ist stets ein Borazol-Derivat (das manchmal z.T. als polymeres Borazin anfällt), das zweite Umlagerungsprodukt ist ein Boran mit den "verbleibenden" Substituenten. Die obere Grenztemperatur der Stabilität liegt bei den unsymmetrischen Diborylaminen weit unterhalb von 0^0, bei den Diborylaminen mit Dimethylaminogruppen $R(Me_2N)B\text{-}NH\text{-}B(NMe_2)R$ unter 100^0, bei den Tetraalkyldiborylaminen $R_2B\text{-}NH\text{-}BR_2$ knapp oberhalb von 100^0, der Temperaturgrenze für die Wanderung von Alkylgruppen. Am leichtesten zerfallen die Verbindungen mit den wanderungsfreudigsten Bor-Ligan-

den, den Halogenen. Der Platzwechsel von Stickstoff findet erwartungsgemäß leichter als der von Kohlenstoff statt. Aufschluß über den Mechanismus der Reaktion, die inter- oder intramolekular verlaufen kann, gibt der Zerfall der nicht isolierten unsymmetrischen Verbindung $Et_2B\text{-}NH\text{-}BMe\text{-}NMe_2$: Die inneren N- und B-Atome ergeben das Borazin $(HN\text{-}BMe)_n$, die beweglichste Gruppe, nämlich NMe_2, wandert und führt zu $Et_2B\text{-}NMe_2$.

Der Einfluß von Katalysatoren auf den Zerfall der Diborylamine wurde am Beispiel des Tetraäthyldiborylamins untersucht. Nach NIEDENZU [44] katalysieren Lewis-Säuren die Zersetzung dieser Verbindungsklasse. Diesen Befund können wir nicht bestätigen. Vielmehr scheinen austauschfähige Borverbindungen den Zerfall einzuleiten.

In Gegenwart von NEt_3, PPh_3 und $SnCl_4$ zersetzt sich $(Et_2B)_2NH$ genau so schnell wie ohne Zugabe dieser Verbindungen. Et_2BCl leitet dagegen schon bei Raumtemperatur eine langsame Zersetzung ein. $SiCl_4$ bildet mit $Et_2B\text{-}NH\text{-}BEt_2$ etwas Et_2BCl, so daß das Diborylamin nach 2 Stdn. bei 120^0 zu $^2/_3$ zerfallen ist. NH_4Cl gibt Anlaß zum Auftreten von etwas $Et_2B\text{-}NH_2$, und der Zerfall ist ebenfalls nach 2 Stdn. bei 120^0 zu $^2/_3$ vollzogen. $SbCl_5$ bildet mit $Et_2B\text{-}NH\text{-}BEt_2$ zunächst ein unlösliches Produkt, wahrscheinlich ein Addukt. Dieses katalysiert zunächst die Zersetzung des Diborylamins nicht, doch nach 4 Stdn. bei 120^0 wird im ^{11}B-NMR-Spektrum etwas Et_2BCl sichtbar und dann verläuft der Abbau rasch.

Sowohl Et_2BCl als auch $Et_2B\text{-}NH_2$ können mit $Et_2B\text{-}NH\text{-}BEt_2$ Austauschreaktionen der Art $Et_2B\text{-}NH\text{-}BEt_2 + Et_2B'Cl \rightleftharpoons Et_2B\text{-}NH\text{-}B'Et_2 + Et_2BCl$ eingehen, ohne daß sich die Substanz ändert. Anscheinend wird in dem einem solchen Austausch vorgelagerten Anlagerungskomplex die Abstoßung eines Alkyl-Liganden unter gleichzeitiger Lösung der zweiten N-B-Bindung erleichtert. Der Zersetzungs-Katalysator muß also über ein basisches und ein saures Zentrum verfügen. Lewis-Säuren oder -Basen bewirken den Zerfall der Diborylamine allein nicht.

4. Chemische Eigenschaften

Entsprechend ihrem hohen Energiegehalt sind die Diborylamine sehr reaktiv. Im Primärschritt aller Reaktionen addiert sich der Reaktionspartner X-Y, was zur Spaltung einer B-N-Bindung durch X-Y führt:

$$\rangle B\text{-}\overset{|}{N}\text{-}B\langle + \overset{\delta+}{X}\text{—}\overset{\delta-}{Y} \longrightarrow \rangle B\text{-}\overset{|}{N}\text{-}X + Y\text{-}B\langle \qquad (53)$$

Dabei entsteht ein energieärmeres, durch X substituiertes Aminoboran. Die Natur von Y bestimmt, ob das zweite Bruchstück Y-B stabil ist oder sich in andere Reaktionsprodukte umwandelt. Bei dem bisher diskutierten (unkatalysierten) Zerfall der Diborylamine (vgl. S. 20) ist X-Y eine intramolekulare B-Y-Bindung.

a. Reaktion mit Bor-Verbindungen

Die Diborylamine reagieren mit allen Bor-Verbindungen A-B(X)Y, wenn X und Y wanderungsfähige Substituenten sind. Der Primärschritt, in diesem Fall (54), liefert zunächst ein neues Diborylamin. Dieses ist als unsymmetrisches Diborylamin instabil und zerfällt nach (55) weiter:

$$R_2B\text{-}NH\text{-}BR_2 + A\text{-}B(X)Y \longrightarrow R_2B\text{-}NH\text{-}B(A)Y + R_2B\text{-}X \qquad (54)$$

$$R_2B\text{-}NH\text{-}B(A)Y \longrightarrow R_2B\text{-}Y + {}^1/_3\,(HN\text{-}BA)_3 \qquad (55)$$

Die Bruchstücke R_2BX und R_2BY sind als resonanzstabilisierte B-N-, B-O- oder B-Hal-Verbindungen stabil. Die Umsetzungen nach (54) und (55) verlaufen mit Bor-Halogen-Verbindungen sofort, mit anderen Bor-Verbindungen erst beim Erhitzen ab. Tabelle 6 faßt die experimentell untersuchten Ergebnisse zusammen.

Tabelle 6 Reaktionen von Tetraäthyldiborylamin mit Bor-Verbindungen

Bor-Verbindung	A in $(HN\text{-}BA)_3$ vgl. (55)	X in $R_2B\text{-}X$ vgl. (54)	Y in $R_2B\text{-}Y$ vgl. (55)
BF_3	F	F	F
BCl_3	Cl	Cl	Cl
BBr_3	Br	Br	Br
$MeBBr_2$	Me	Br	Br
$MeB(OMe)_2$	Me	OMe	OMe
$MeB(NMe_2)_2$	Me	NMe_2	NMe_2
$MeB(NMe_2)Cl$	Me	Cl	NMe_2
$B(NMe_2)_3$	NMe_2	NMe_2	NMe_2
$ClB(NMe_2)_2$	Cl	NMe_2	NMe_2
$Cl_2B\text{-}NEt_2$	Cl	Cl	NEt_2
$B(SMe)_3$	SMe	SMe	SMe

Die Umsetzungen wurden im Mikromaßstab ^{11}B-NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Reaktionsprodukte ergeben sich eindeutig aus den δ^{11}B-Werten. Mit BF_3 und $MeB(OMe)_2$ wurden die Ansätze auch präparativ durchgeführt, wobei die erwarteten Produkte in mittleren Ausbeuten anfielen. Beispielsweise fiel $(FB\text{-}NH)_n$ etwa zur Hälfte als polymeres Borazin, zur anderen als $(FB\text{-}NH)_3$ an.

b. Austausch mit Dialkylborhalogeniden

Die leichte Austauschbarkeit von B-N- und B-Cl-Bindungen in Boranderivaten stellt die bequemste Art zur Bereitung von Aminoborhalogeniden dar. Bei Diborylaminen liefert dieser Austausch mit Dihalogenboranen als Folge der Weiterreaktion (55) nur Borazole und einfache Borane. Mit Dialkylborhalogeniden sollte hingegen das Diborylamin unverändert bleiben.

$$R_2B\text{-}NH\text{-}BR_2 + R_2\overset{*}{B}Hal \rightleftharpoons R_2B\text{-}NH\text{-}\overset{*}{B}R_2 + R_2BHal \qquad (56)$$

Daß wirklich ein sehr rascher Austausch im Sinne von (56) stattfindet, zeigt die NMR-Technik. Mischungen von Tetramethyldiborylamin und Dimethylborbromid weisen sowohl im ^{1}H- als auch im ^{11}B-NMR-Spektrum nur ein einziges breites Signal auf. Das gleiche gilt für Tetraäthyldiborylamin und Dimethylborbromid. Die Lage des Signals schwankt je nach dem Konzentrationsverhältnis zwischen denen der beiden reinen Komponenten. Diese Erscheinung ist ein weiterer Beweis für die enorme Reaktivität des B-N-B-Systems. Me_2BBr und $Me_2B\text{-}NEt_2$ dagegen tauschen nur sehr langsam aus. Die ^{11}B-NMR-Signale bleiben getrennt, und erst bei großem Überschuß an $Me_2B\text{-}NEt_2$ wandert das Signal des Me_2BBr etwas nach höherem Feld.
Et_2BCl und Et_2BBr tauschen mit $Et_2B\text{-}NH\text{-}BEt_2$ nicht so schnell aus wie Me_2BBr und $Me_2B\text{-}NH\text{-}BMe_2$, was sicherlich auf eine sterische Beeinflussung des Übergangszustandes zurückzuführen ist. Die Signale bleiben getrennt. Alle Dialkylborhalogenide bewirken jedoch eine relativ rasche Zersetzung des Diborylamins zu Boralkyl und Borazol (vgl. S. 21).

c. Reaktion mit protonenaktiven Verbindungen

Die Solvolyse der B-N-Bindung von Aminoboranen durch OH-haltige Verbindungen ist bekannt als Folge der thermodynamisch begünstigten B-O-Bindung. Dementsprechend bewirkt der Angriff von 1 Mol H_2O auf Tetraäthyldiboryl-

amin die Spaltung beider B-N-Bindungen zu Tetraäthyldiboroxid:

$$Et_2B\text{-}NH\text{-}BEt_2 + H_2O \longrightarrow Et_2B\text{-}O\text{-}BEt_2 + NH_3 \qquad (56a)$$

Thiolyse führt hingegen meist zu einer Gleichgewichtsreaktion [45]. Das zeigt sich augenfällig auch am Diborylamin-System: Läßt man Äthylmercaptan und Tetraäthyldiborylamin im Molverhältnis 1:1 aufeinander einwirken, so stellt sich das Gleichgewicht (57) ein, in dem laut ^{11}B-NMR-Spektrum alle drei beteiligten Bor-Verbindungen in etwa gleichen molaren Anteilen vorhanden sind.

$$Et_2B\text{-}NH\text{-}BEt_2 + EtSH \rightleftharpoons Et_2B\text{-}NH_2 + Et_2B\text{-}SEt \qquad (57)$$

Hingegen stellt sich das Gleichgewicht zwischen $Me_2B\text{-}NH\text{-}BMe_2$ und MeSH fast völlig auf die Seite des Tetramethyldiborylamins ein, denn aus $Me_2B\text{-}SMe$ und NH_3-Überschuß resultiert $Me_2B\text{-}NH_2$, vgl. (40), während mit einem Unterschuß an NH_3 $Me_2B\text{-}NH\text{-}BMe_2$ gebildet wird, vgl. (41). Dies ist, wie oben beschrieben, die günstigste Darstellung für Tetramethyldiborylamin. Die Ursache für den Unterschied zwischen $Me_2B\text{-}NH\text{-}BMe_2$ und $Et_2B\text{-}NH\text{-}BEt_2$ könnte darin liegen, daß das $Me_2B\text{-}NH\text{-}BMe_2$ aus sterischen Gründen (planare Einstellung des Gesamtmoleküls) thermodynamisch stabiler als das $Et_2B\text{-}NH\text{-}BEt_2$ ist.

HCl wird von Monoaminoboranen $R_2B\text{-}NR'_2$ im Verhältnis 1:1 addiert zu Dialkylborchlorid-Amin-Addukten $R_2BCl{\cdot}NHR'_2$. Im Verhältnis 2:1 wirkt es spaltend, wobei Dialkylborchlorid und Ammoniumchlorid gebildet werden [46]. Qualitativ wurde diese Reaktion auch zwischen $Et_2B\text{-}NH_2$ und HCl in Äther beobachtet. Nach Zugabe von 1 Mol HCl zeigt das ^{11}B-NMR-Spektrum der Lösung ein Signal bei -5 ppm, das dem $Et_2B\text{-}NH_2{\cdot}HCl = Et_2BCl{\cdot}NH_3$ zugeordnet werden kann. Nach weiterer Zugabe von 1 Mol HCl ist nur mehr das ^{11}B-NMR-Signal des Et_2BCl zu sehen, gleichzeitig bildet sich ein Niederschlag von NH_4Cl.

Im Gegensatz zu diesen klärenden Vorversuchen reagiert ätherische HCl mit $Et_2B\text{-}NH\text{-}BEt_2$ sofort zu NH_4Cl, wobei Et_2BCl gebildet wird. Auch nach Zugabe eines beträchtlichen Unterschusses an HCl ist kein $Et_2B\text{-}NH_2$ nachweisbar, und im ^{11}B-NMR-Spektrum ist die Verbindung $Et_2BCl{\cdot}NH_3$ nur schwach angedeutet. Bis zur Zugabe von 2 Mol HCl je Mol Diborylamin bleibt Ausgangsprodukt nachweisbar, und erst bei Zugabe von 3 Mol HCl bildet sich NH_4Cl quantitativ. Diese Befunde entsprechen den Reaktionen (58-60).

$$Et_2B\text{-}NH\text{-}BEt_2 + HCl \longrightarrow Et_2BCl + Et_2B\text{-}NH_2 \qquad (58)$$

$$Et_2B\text{-}NH_2 + HCl \longrightarrow Et_2BCl\cdot NH_3 \quad (59)$$

$$Et_2BCl\cdot NH_3 + HCl \longrightarrow Et_2BCl + NH_4Cl \quad (60)$$

Tetraäthyldiborylamin reagiert als die schwächste Base am langsamsten mit HCl, das stärker basische $Et_2B\text{-}NH_2$ schneller als sich bildendes $Et_2BCl\cdot NH_3$. Deshalb ist von den möglichen Zwischenstufen der Reaktion keine in größerem Ausmaß nachweisbar, und es fällt direkt NH_4Cl aus. Nur beim Umsatz von $Et_2B\text{-}NH_2$ mit HCl läßt sich die Zwischenstufe $Et_2BCl\cdot NH_3$ fassen. Das entstandene Et_2BCl läßt sich nur in mäßigen Ausbeuten rein gewinnen, da es bei der Destillation in breitem Siedeintervall zum Teil mit dem Äther übergeht.

Das Diborylaminsystem unterliegt bei der Einwirkung von NH_3 sowie primären und sekundären Aminen erwartungsgemäß der Transaminierung. In glatter Reaktion bilden sich zwei Moleküle Aminoboran $R_2B\text{-}NH_{2-n}R'_n$. Dementsprechend diente Ammoniak zur Synthese von $Et_2B\text{-}NH_2$ nach (61), welches z.B. aus $Et_2B\text{-}NEt_2$ durch Transaminierung nicht zugänglich ist.

$$Et_2B\text{-}NH\text{-}BEt_2 + NH_3 \longrightarrow 2\ Et_2B\text{-}NH_2 \quad (61)$$

$$Et_2B\text{-}NH\text{-}BEt_2 + HNPr^i_2 \longrightarrow Et_2B\text{-}NH_2 + Et_2B\text{-}NPr^i_2 \quad (62)$$

Auch das sperrige Diisopropylamin, das sonst für Transaminierungen wenig geeignet ist [47], ermöglicht beim Erwärmen die einfache Synthese eines Diisopropylaminoborans nach (62) und verdeutlicht damit wiederum die Reaktionsbereitschaft des B-N-B-Gerüstes der Diborylamine.

d. Reaktion mit Amiden

Die Hauptgruppenelement-Amide bilden den Prototyp für die Spaltungsreaktionen nach (53). Ihr Verhalten gegenüber Diborylaminen wurde nur noch NMR-spektroskopisch, jedoch nicht mehr präparativ untersucht. Die entstehenden Verbindungen waren dennoch weitgehend eindeutig zu identifizieren; die Resultate geben Anlaß, diesen interessanten Reaktionstyp eingehender zu untersuchen.

Zu der Spaltungstendenz der Diborylamine kommt hier die Bildungsenergie eines zweiten Aminoboran-Moleküls hinzu, die den Reaktionsablauf in bestimmte Bahnen lenkt. Untersucht wurden die Reaktionen (63-65) von Amiden des Siliciums, Phosphors und Schwefels:

$Et_2B\text{-}NH\text{-}BEt_2 + Me_3Si\text{-}NHMe \longrightarrow Et_2B\text{-}NH\text{-}SiMe_3 + Et_2B\text{-}NHMe$ (63)

$Et_2B\text{-}NH\text{-}BEt_2 + Ph_2P\text{-}NMe_2 \longrightarrow Et_2B\text{-}NH\text{-}PPh_2 + Et_2B\text{-}NMe_2$ (64)

$Et_2B\text{-}NH\text{-}BEt_2 + MeS\text{-}NMe_2 \longrightarrow Et_2B\text{-}NH\text{-}SMe + Et_2B\text{-}NMe_2$ (65)

Sie laufen bei mehrstündigem Erhitzen auf 70^0 glatt und quantitativ ab und liefern N-substituierte Aminoborane, die vom Standpunkt der B-N-Bindungstheorie von besonderer Bedeutung sein können. Beim Umsatz von $Et_2B\text{-}NH\text{-}BEt_2$ mit $Me_3Si\text{-}NH\text{-}SiMe_3$ ist wohl der Energiegewinn zu gering, und die Verbindung $Et_2B\text{-}NH\text{-}SiMe_3$ wird unter den Versuchsbedingungen nicht gebildet.

e. Reaktion mit Metallalkylen

Die Reaktion von Aminoboranen mit Metallalkylen ist noch nicht systematisch untersucht [x]. Nur wenige Beispiele sind bekannt, und bei der Einwirkung dieser Verbindungsklasse auf Diborylamine stößt man in Neuland vor.

Da Grignard-Verbindungen über Donor- und Akzeptoreigenschaften verfügen, verläuft der Umsatz von Tetraäthyldiborylamin mit Äthylmagnesiumbromid in Äther in Analogie zu (53) gemäß (66):

$$Et_2B\text{-}NH\text{-}BEt_2 + EtMgBr \longrightarrow BEt_3 + Et_2B\text{-}NH\text{-}MgBr \qquad (66)$$

Neben einer fast quantitativen Triäthylborausbeute entspricht der nichtflüchtige Rückstand einem solvatfreien Magnesiumamid $Et_2B\text{-}NH\text{-}MgBr$, das allerdings nicht völlig analysenrein anfällt.

Umso überraschender wirkt Butyllithium in Hexan auf $Et_2B\text{-}NH\text{-}BEt_2$ ein. Bereits bei Zugabe von LiBu-Unterschuß bildet sich ein weißer Niederschlag von $Li(BEt_2Bu_2)$. Nach Zugabe von 1 Mol BuLi enthält die Lösung neben dem Diborylamin geringe Mengen eines Produktes, dessen ^{11}B-NMR-Spektrum (breite Signale bei 0 und -50 ppm) mit der Struktur eines $Et_2B\text{-}NHLi\text{-}BEt_2Bu$ in Einklang sein könnte. Nach Zugabe von 2 Mol BuLi läßt sich die Hälfte des eingesetzten Diborylamins als $Li(BEt_2Bu_2)$ isolieren. Hingegen mißlang es, das als zweites Reaktionsprodukt zu erwartende $LiNH\text{-}BEt_2$ zu identifizieren oder aus dem Rückstand, der hochsiedende Kohlenwasserstoffe und weitere Zersetzungsprodukte enthält, abzutrennen. Die Befunde legen eine Reaktion nach (67) und (68) nahe.

---

x) Anm. bei der Korrektur: vgl. ABELER [136]

$$Et_2B\text{-}NH\text{-}BEt_2 + BuLi \longrightarrow Et_2B\text{-}NHLi\text{-}BEt_2Bu \quad (67)$$

$$Et_2B\text{-}NHLi\text{-}BEt_2Bu + BuLi \longrightarrow Et_2B\text{-}NHLi + Li(BEt_2Bu_2) \quad (68)$$

Reaktion (68) könnte eventuell eine Dissoziation von Et_2B-NHLi-BEt_2Bu in Et_2B-NHLi und BEt_2Bu vorgelagert sein. Damit die Versuchsergebnisse erklärbar sind, müssen entweder BEt_2Bu oder Et_2B-NHLi-BEt_2Bu gegenüber BuLi wesentlich reaktiver sein als das Diborylamin, so daß sie sich der Isolierung entziehen. Die Base BuLi ist also das Analogon zur Säure HCl, die ebenfalls mit den vermuteten Zwischenprodukten rascher reagiert als mit der Ausgangsverbindung.

5. Diskussion

Das Bindungssystem der Diborylamine ist insofern "überbeansprucht", als im Gegensatz zu den Aminoboranen $R_{3-n}B(NR_2)_n$ nur ein Stickstoff-Atom zwei Bor-Atomen zur Absättigung des Elektronenmangels zur Verfügung steht. Die Konkurrenz der beiden Bor-Atome um das N-Atom bewirkt eine Schwächung der B-N-π-Bindung. Dies hat im Gegensatz zu den Bis(amino)-boranen nachweisbar eine eindeutige sp^2-Hybridisierung des Stickstoffatoms zur Folge. (Bezügl. der Struktur dieser Verbindungen vgl. S. 79.) Die dadurch gegebenen Verhältnisse sind Ursache für die thermodynamische Instabilität der Diborylamine. Sie bewirken, daß nur die Tetraalkyldiborylamine in guten Ausbeuten synthetisierbar sind, und daß von ungleichartig substituierten nur die symmetrischen Dialkyl-diamino-diborylamine gefaßt werden können (die im eigentlichen Sinne keine Diborylamine mehr sind, da das Verhältnis B:N nicht 2:1, sondern 2:3 beträgt). Unsymmetrische Diborylamine zerfallen unterhalb von 0^0 bereits vollständig, wobei als energieärmste Borverbindung stets ein Borazol auftritt. In allen übrigen Diborylaminen verhindert nur kinetische Hemmung das Herausbrechen des im Molekül schon vorgebildeten monomeren Borazin-Bruchstückes.

Auch die Chemie der Diborylamine ist durch ihre hohe Reaktivität bestimmt, die immer das Aufbrechen einer B-N-Bindung verlangt. Da das Diborylamin-Molekül etwa ausgewogene basische und saure Eigenschaften besitzt, ist eine Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten mit nucleophilen und elektrophilen Agenzien gegeben. Im Diborylamin sind die jeweils speziellen Reaktivitäten der Aminoborane und der Boralkyle vereinigt. Alle protonenaktiven Reagentien

(Wasser, Mercaptane, Säuren etc.) greifen am Stickstoff, alle Basen (Amine, Metallamide, Metallalkyle) am Bor an, so daß durch Substituentenwanderung eine große Zahl von neuen B-N-X-Verbindungen zugängig wird. Das rasche Durchlaufen der Zwischenstufen bei den Umsetzungen mit HCl bzw. BuLi deutet auf die im Vergleich zu den Aminoboranen geringere Basizität und auf die im Vergleich zu den Boralkylen geringere Acidität der Diborylamine hin.

C. SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

I. ^{11}B-NMR-Spektren von Boranen mit Substituenten aus der ersten Achterperiode des Periodensystems

1. Einleitung

Die ^{11}B-NMR-Spektroskopie diente bisher vorwiegend zur Strukturaufklärung von Borwasserstoffen und ihren Derivaten [4, 5]. Von den bisher erschienenen etwa 240 Arbeiten, die ^{11}B-NMR-Daten enthalten, befassen sich gut drei Viertel nahezu ausschließlich mit dieser Verbindungsklasse. Die Untersuchungen von ONAK et. al. [48], PHILLIPS et. al. [49] sowie von LANDESMAN und R.E. WILLIAMS [50] erfassen zwar zahlreiche leicht zugängliche Bor-Verbindungen der verschiedensten Typen, entsprechen aber nicht dem Kriterium systematischer Untersuchungen. Sie lehren allerdings, daß auch qualitativ kein einfacher Zusammenhang zwischen der beobachteten chemischen Verschiebung δ^{11}B und dem Verbindungstyp vorliegt. Jedoch machen sie π-Bindungseffekte auf die diamagnetische Abschirmung deutlich sichtbar.
Die quantenmechanische Theorie der ^{11}B-NMR-Spektren steckt noch in den Anfängen. Nur in einer einzigen Arbeit wird der Versuch unternommen, die chemischen Verschiebungen in der Reihe einfacher gemischter Borhalogenide zu berechnen [51]. Ansonsten behilft man sich zur Zeit noch mit empirisch ermittelten Zusammenhängen. So beschrieben GOOD und RITTER [52] die bei einfachen Boran-Derivaten ermittelten chemischen Verschiebungen als eine Summe von σ- und π-Bindungsanteilen. THOMPSON und DAVIS [53] gaben darauf aufbauend eine Funktion für $BX_4^{\ominus}$-Ionen an, die auch Nachbargruppenanisotropieeffekte berücksichtigte, die aber z.T. sehr starke Abweichungen von den Meßwerten ergab. BEACHELL und BEISTEL [54] untersuchten einen Effekt, der ausschließlich eine B-X-π-Bindung variiert. Sie fanden eine lineare Beziehung zwischen δ^{11}B von p-substituierten Arylborsäuren X-C_6H_4-$B(OH)_2$ und den HAMMETschen σ-Konstanten der Substituenten X. Demnach bewirkt die Erhöhung der π-Elektronendichte an dem Kohlenstoffatom, das die $B(OH)_2$-Gruppe trägt, eine verstärkte magnetische Abschirmung des Boratoms, als Folge eines erhöhten π-Bindungsanteils in der B-C-Bindung.
Um auf einem größeren Beobachtungsmaterial aufbauen und damit eine bessere Übersicht gewinnen zu können, wurden ^{11}B-NMR-Untersuchungen systematischer als bisher vorgenommen. Dabei sollten vor allem einfache Borverbindungen weitgehend vollständig erfaßt und an den Meßwerten untersucht werden, welche Faktoren die chemische Verschiebung des ^{11}B-Signals determinieren.

Ausgehend von derartigen Regelmäßigkeiten sollte eine empirische Beziehung aufgestellt werden, die nicht nur die gemessenen chemischen Verschiebungen richtig wiedergibt, sondern es auch erlaubt, diese für noch nicht untersuchte Boran-Derivate vorherzusagen. Die Auswertung der Meßgrößen wies schon bald auf den prinzipiellen Unterschied zwischen Boranen mit Substituenten aus der ersten Achterperiode des Periodensystems einschließlich des Wasserstoffs und solchen mit Substituenten aus den höheren Perioden hin. Deshalb erfolgt die Diskussion dieser beiden Verbindungsgruppen getrennt.

2. Ergebnisse

Die Meßergebnisse sind zusammen mit ergänzenden Literaturwerten in den Tabellen 7-10 zusammengefaßt. Zur besseren Übersicht dienen die Abbildungen 1-4, in denen die Veränderungen der chemischen Verschiebungen beim Übergang von einem gewählten Verbindungstyp BX_3 über BX_2Y und BXY_2 zu verschiedenen Typen BY_3 dargestellt sind. Alle chemischen Verschiebungen sind in ppm bezüglich externem $BF_3 \cdot OEt_2$ angegeben. Bei in Lösung vermessenen Verbindungen ist das Lösungsmittel in den Tabellen angegeben; der Lösungsmitteleinfluß auf die Lage der Signale ist gering und vernachlässigbar.

3. Zum Problem der chemischen Verschiebung bei Bor-Verbindungen

Zur Vereinfachung von Rechnungen denkt man sich im allgemeinen die magnetische Abschirmung eines Atomkerns aus drei Anteilen zusammengesetzt [62]: 1. aus einem diamagnetischen Anteil für den betreffenden Kern, der durch die vom Magnetfeld erzeugten Kreisströme hervorgerufen wird, 2. aus einem paramagnetischen Anteil, der dadurch hervorgerufen wird, daß in einem im Molekül gebundenen Atom die elektronische Umgebung um den Kern als Folge der Ausbildung von chemischen Bindungen nicht mehr kugelsymmetrisch ist und dadurch die Kreisströme stört. Dies hat eine Senkung der magnetischen Abschirmung nach 1. zur Folge. 3. aus einem Anteil für den Beitrag von Nachbaratomen und Nachbarbindungen auf die magnetische Abschirmung. Im Falle von aromatischen Systemen sind darüberhinaus noch die Beiträge, die vom aromatischen Ringstrom herrühren, einzubeziehen. Wie die Theorie der chemischen Verschiebung bei ^{19}F [63] und ^{13}C [64] lehrt, bestimmt hauptsächlich der lokale paramagnetische Term 2. die Größenordnung der chemischen Verschiebungen.

Tabelle 7 Chemische Verschiebungen $\delta^{11}B$ von Boranat-Derivaten $BX_4^{\ominus}$

Verbindung	Lösungsmittel	$\delta^{11}B$ [ppm] x)
$NaBH_4$	Wasser	+38,7
$LiBMe_4$	Äther	+21,1
$NaBEt_4$	Äther	+16,6
$NaBPh_4$	Acetonitril	+ 6,3
$LiB(NHMe)_4$	Tetrahydrofuran	- 0,2
$NaB(OH)_4$	Wasser	- 1,1
$LiB(OMe)_4$	Methanol	- 2,7
$NaBF_4$	Wasser	+ 1,1

x) bezügl. nur geringfügig abweichender Literaturwerte vgl. [48, 49, 75].

Tabelle 8 Chemische Verschiebungen $\delta^{11}B$ von Borin-Addukten

Verbindung	Lösungsmittel	$\delta^{11}B$ [ppm]	I_{BH} [Hz]	I_{BP} [Hz]
$BH_3 \cdot NH_3$	Glykoldimethyläther	+23,8 [55]	91	
$BH_3 \cdot NH_2Me$	Chloroform	+18,2	96	
$BH_3 \cdot NH_2Et$	Chloroform	+19,3	93	
$BH_3 \cdot NHMe_2$	Chloroform	+14,2	94	
$BH_3 \cdot NHEt_2$	Chloroform	+17,0	92	
$BH_3 \cdot NMe_3$	Chloroform	+ 8,1	97	
$BH_3 \cdot NEt_3$	Chloroform	+13,4	97	
$BH_3 \cdot OC_4H_8$	Tetrahydrofuran	+ 0,8	103	
$BH_3 \cdot PH_3$	-	+42,5 [56]	103	27
$BH_3 \cdot PH_2Me$	-	-	100	-
$BH_3 \cdot PHMe_2$	-	+37,4 [57]	96	50

Fortsetzung Tabelle 8

Verbindung	Lösungsmittel	$\delta^{11}B$ [ppm]	I_{BH} [Hz]	I_{BP} [Hz]
$BH_3 \cdot PMe_3$	-	+36,8 [58]	96	64
$BMe_3 \cdot NH_3$	Acetonitril	+ 7,8 [58]		
$BMe_3 \cdot NH_2Me$	Acetonitril	+ 6,6 [58]		
$BMe_3 \cdot NHMe_2$	Acetonitril	+ 4,0 [58]		
$BMe_3 \cdot NMe_3$	Acetonitril	- 0,1 [58]		

Tabelle 9 Chemische Verschiebungen $\delta^{11}B$ von Trimethylamin-Addukten einiger Borane

Boran	Lösungsmittel	δ_{Addukt} [ppm]	$\delta_{Addukt} - \delta_{Boran}$ [ppm]
BH_3	Chloroform	+8,2	65,2
BMe_3	Acetonitril	-0,1 [58]	85,8
BEt_3	-	-4,3	82,2
$Me_2B\text{-}OMe$	Trimethylamin	-32,9	20,1
$Et_2B\text{-}OMe$	Trimethylamin	-50,7	2,9
$Me_2B\text{-}N_3$	Tetrachlorkohlenstoff	-4,6	57,9
Et_2BF	Chloroform	-10,3	49,3
$EtBF_2$	Chloroform	-6,7	22,1
BF_3	Chloroform	-0,6	11,0

Tabelle 10 Chemische Verschiebungen $\delta^{11}B$ von Boranen

Verbindungstyp	δ [ppm]	Bemerkungen
1.) Borin		
BH_3	-57,1	interpolierter Wert vgl. S. 41
2.) Borhalogenide		
BF_3	-11,6	I_{BF} = 15 Hz
HBF_2	-23,6 [59]	I_{BF} = 84 Hz, I_{BH} = 211 Hz
3.) Alkoxyborane		
$B(OMe)_3$	-18,3	
$B(OEt)_3$	-18,1	
$B(OBu^t)_3$	-15,5	
$HB(OMe)_2$	-26,1 [48]	I_{BH} = 141 Hz
$FB(OMe)_2$	-16,2	keine BF-Kopplung, vgl. S. 46
F_2B-OEt	-12,9	
4.) Aminoborane		
$B(NMe_2)_3$	-27,3	
$B(NEt_2)_3$	-28,7	
$B(NHMe)_3$	-24,6	
$BN_3C_6H_{14}$	-22,0	Triazaboradecalin [60]
$HB(NMe_2)_2$	-28,6	I_{BH} = 126 Hz
$HB(NEt_2)_2$	-28,6	I_{BH} = 119 Hz
$FB(NMe_2)_2$	-21,8	keine BF-Kopplung
$FB(NEt_2)_2$	-22,5	
MeO-$B(NMe_2)_2$	-25,1	
H_2B-NMe_2	-37,1	I_{BH} = 115 Hz
H_2B-NEt_2	-37,3	I_{BH} = 120 Hz

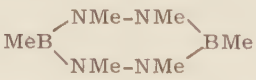
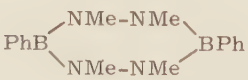
Fortsetzung Tabelle 10

Verbindungstyp	δ [ppm]	Bemerkungen
F_2B-NEt_2	-17,4	keine BF-Kopplung
F_2B-NBu_2	-17,6	
$(MeO)_2B-NMe_2$	-21,3	
$B(NMe_2)(OMe)F$	-19,8	keine BF-Kopplung
5.) Organoborane		
a) Trialkylborane		
BMe_3	-86,0	
BEt_3	-86,5	
BMe_2Vi	-74,5 [52]	
$BMeVi_2$	-64,6 [52]	
BVi_3	-55,2 [52]	
b) Alkyl- und Aryl-halogenoborane		
Me_2BF	-59,0	I_{BF} = 120 Hz
Et_2BF	-59,6	I_{BF} = 125 Hz
$MeBF_2$	-28,2	I_{BF} = 76 Hz
$EtBF_2$	-28,6	I_{BF} = 81 Hz
Me_2B-N_3	-62,5	
Ph_2B-N_3	-50,5	
c) Alkyl-alkoxy-borane		
Me_2B-OMe	-53,0	
Et_2B-OMe	-53,5	
Et_2B-OBu^t	-52,0	
$MeB(OMe)_2$	-29,5	

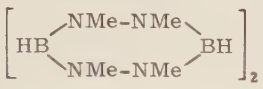
Fortsetzung Tabelle 10

Verbindungstyp	δ [ppm]	Bemerkungen
$EtB(OMe)_2$	-31,5	
$EtB(OBu^t)_2$	-29,2	
MeB(OMe)F	-29,7	I_{BF} = 85 Hz
d) Alkyl- und Aryl-diboroxide		
$Me_2B-O-BMe_2$	-52,0	
$Et_2B-O-BEt_2$	-52,6	
$Ph_2B-O-BPh_2$	-28,5	in Benzol
e) Alkyl- und Aryl-aminoborane		
Me_2B-NMe_2	-44,6	
Me_2B-NEt_2	-44,9	
Et_2B-NMe_2	-45,7	
Et_2B-NEt_2	-45,9	
Ph_2B-NMe_2	-41,8	
$MeBH-NMe_2$	-42,1	I_{BH} = 130 Hz
$Me_2B-NHMe$	-45,7	
$Et_2B-NHMe$	-46,8	
Me_2B-NH_2	-47,1	
Et_2B-NH_2	-48,7	
$MeB(NMe_2)_2$	-33,5	
$EtB(NMe_2)_2$	-34,1	
$MeB(NEt_2)_2$	-33,8	
$PhB(NMe_2)_2$	-32,5	
$MeB(NHMe)_2$	-31,7	

Fortsetzung Tabelle 10

Verbindungstyp	δ [ppm]	Bemerkungen
$EtB(NHMe)_2$	-32,1	
$MeB(NMe_2)F$	-31,6	keine BF-Kopplung
$EtB(NMe_2)F$	-30,8	keine BF-Kopplung
$MeB(NMe_2)OMe$	-31,8	
$EtB(NMe_2)OMe$	-31,8	
f) Diborylamine		
$Me_2B-NH-BMe_2$	-56,1	
$Et_2B-NH-BEt_2$	-57,5	
$Ph_2B-NH-BPh_2$	-40,8	in Benzol
$Me_2B-NMe-BMe_2$	-58,3	
$Et_2B-NMe-BEt_2$	-59,7	
$Me(Me_2N)B-NH-B(NMe_2)Me$	-33,8	
$Ph(Me_2N)B-NH-B(NMe_2)Ph$	-32,5	in Benzol
$(Me_2B)_3N$	-63,8	unsicherer Wert, vgl. S. 18
6.) Hydrazinoborane		
$B(NH-NMe_2)_3$	-23,3	in Benzol
$BuB(NH-NMe_2)_2$	-30,9	
$Me_2B-NH-NH-BMe_2$	-45,0	
$Ph_2B-NH-NH-BPh_2$	-38,0	in Benzol
	-31,0	
	-32,5	in CCl_4

Fortsetzung Tabelle 10

Verbindungstyp	δ [ppm]	Bemerkungen
	- 6,5	I_{BH} = 124 Hz
7.) Boroxole und Borazole		
$(MeB-O)_3$	-33,1	
$(HB-NH)_3$	-29,1 [5]	
$(HB-NMe)_3$	-31,6 [5]	
$(MeB-NH)_3$	-34,5	
$(MeB-NMe)_3$	-35,8	in Benzol
$(EtB-NH)_3$	-35,5	
$(EtB-NMe)_3$	-36,6	
$(FB-NH)_3$	-25,0	keine BF-Kopplung
$(FB-NMe)_3$	-24,4 [61]	keine BF-Kopplung
$(EtOB-NH)_3$	-25,7	
$(Me_2NB-NH)_3$	-27,3	
8.) Dibor-Verbindungen		
$B_2(OMe)_4$	-30,5	
$B_2(NMe_2)_4$	-36,6	
$B_2(NHBu)_4$	-33,0	
$B_2(NH-NMe_2)_4$	-28,5	in Benzol
$B_2(OMe)_2(NMe_2)_2$	-34,5	
$B_2Me_2(NMe_2)_2$	-51,1	
$B_2Et_2(NMe_2)_2$	-52,9	
$B_2Me(NMe_2)_3$	-36,3 -49,4	

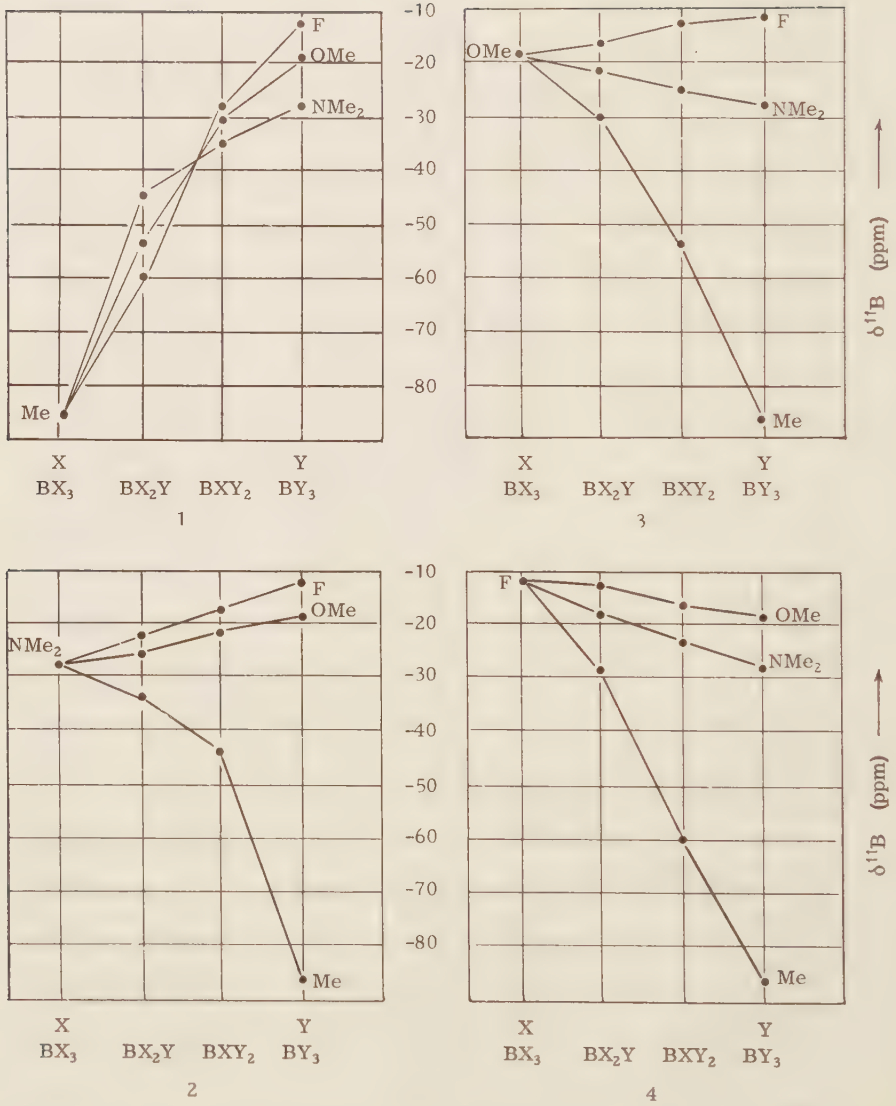


Abb. 1-4 Veränderung der chemischen Verschiebung $\delta^{11}B$ in den Reihen $BX_{3-n}Y_n$

(X und Y sind bei BX_3 und BY_3 angegeben.)

Die quantenmechanische Berechnung der Kernabschirmung für ^{11}B ist bis heute nicht zuverlässig möglich, weil noch zuwenig Parameter, selbst für die einfachsten Bor-Verbindungen bekannt sind (vgl. auch ARMSTRONG und PERKINS [51]). Deshalb sollte in unserem Fall versucht werden, die chemischen Verschiebungen für BX_3- und $BX_4^{\ominus}$-Verbindungen empirisch in verschiedene Bindungsbeiträge zu zergliedern. Dazu wird die chemische Verschiebung nicht wie oben diskutiert in Anteile zur Kernabschirmung aufgeteilt, sondern im Sinne von GOOD und RITTER [52] in σ- und π-Bindungsanteile. Demnach ist δ_σ dem Elektronenzug des Liganden, d.h. der Elektronegativitätsdifferenz und somit der Polarität in der σ-Bindung proportional. δ_π repräsentiert jenen Beitrag, der durch die Rückbindung freier Elektronenpaare der Liganden in das p_z-Orbital des Boratoms zu dessen magnetischer Abschirmung beiträgt. Dazu sind noch Nachbargruppeneffekte, δ_N, zu berücksichtigen. Es soll also für $\delta^{11}B$ gelten:

$$\delta = \delta_\sigma + \delta_\pi + \delta_N \qquad (69)$$

Das ist ein Ansatz, wie er in einfacherer Form zuerst von GOOD und RITTER [52] formuliert wurde.

a. Vierbindige Borverbindungen

Bei vierbindigen Borverbindungen treten B-X-π-Bindungen nicht auf (wenn man von π-Bindungen in antibindende Orbitale absieht). Deshalb sollte sich die chemische Verschiebung $\delta^{11}B$ nur aus δ_σ- und δ_N-Anteilen zusammensetzen. Diese beiden Größen müssen zunächst aus den Daten der vierbindigen Borverbindungen ermittelt werden.

Die Werte der Tabellen 7-9 lassen keinen einfachen Zusammenhang zwischen $\delta^{11}B$ und den verschiedenen Substituenten erkennen. Sterische, elektronische und Hybridisierungseffekte scheinen gegenläufig und nicht klar überschaubar zu sein. Vergleicht man jedoch bei einigermaßen konstanten sterischen Verhältnissen $\delta^{11}B$, z.B. von $BH_3 \cdot OC_4H_8$ (0,8 ppm) und $BH_3 \cdot NHMe_2$ (14,2 ppm) einerseits sowie von $BH_3 \cdot NMe_3$ (8,1 ppm) und $BF_3 \cdot NMe_3$ (-0,6 ppm) andererseits, so erkennt man im Elektronegativitätseinfluß einen dominierenden Faktor. Es erscheint demnach gerechtfertigt, bei vergleichbaren Größen der Substituenten und Liganden, δ_σ als Funktion der Elektronegativität der Substituenten darzustellen. Diese Funktion ist in Abb. 5 graphisch dargestellt, in der $\delta^{11}B$ der Ionen $BX_4^{\ominus}$ gegen die HUGGINSschen Elektronegativitäten [65] der Sub-

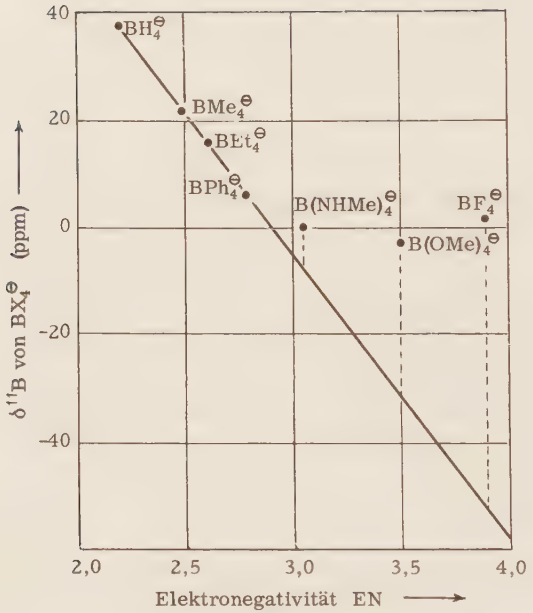


Abb. 5 $\delta^{11}B$ als Funktion der Elektronegativität der Substituenten X zur Ermittlung von $\delta\sigma$ und δ_N in Bor-Verbindungen $BX_4^{\ominus}$

stituenten X aufgetragen sind.

Die Lage der Geraden wurde durch die folgende Überlegung bestimmt:
Nach POPLE [66] ist für Liganden mit relativ hoch liegenden elektronischen Anregungszuständen der geringste paramagnetische Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt zu erwarten. Dieser sollte demnach für $BH_4^{\ominus}$ und $BR_4^{\ominus}$ zu vernachlässigen sein. Damit ergibt sich bei Verwendung der Werte von $BH_4^{\ominus}$ und $BEt_4^{\ominus}$ die Gleichung

$$\delta\sigma = 156 - 54\ EN \qquad (70)$$

Statt $BMe_4^{\ominus}$ dient $BEt_4^{\ominus}$ als Bezugspunkt, weil es sterisch besser den Ionen $B(OMe)_4^{\ominus}$ und $B(NHMe)_4^{\ominus}$ gleicht. Die Elektronegativität der Methylgruppe wird dadurch um 0,08 Einheiten kleiner als die der Äthylgruppe, und die Gruppenelektronegativität der Phenylgruppe resultiert zu 2,8, wenn man die Werte für $BMe_4^{\ominus}$ und $BPh_4^{\ominus}$ auf die so definierte Gerade legt. Abb. 5 zeigt deutlich die zunehmend stärker werdende positive Abweichung für $B(NHMe)_4^{\ominus}$, $B(OMe)_4^{\ominus}$ und $BF_4^{\ominus}$ von der definierten Geraden. Diese Abweichung wird der Anisotropie der paramagnetischen Suszeptibilität der betreffenden Liganden zugeschrieben. Die δ_N-Werte dieser Substituenten berechnen sich daraus wie folgt:

Ligand	NHMe	OMe	F
δ_N pro Ligand in ppm	+2	+8	+14

Eine Kritik dieser Werte läßt sich durch zwei Vergleiche erhalten. POPLE [66] berechnete die Nachbargruppen-Anisotropie-Korrektur für ^1H in den Verbindungen NH_3, OH_2 und FH zu +0,25, +2,75 und +3,0 ppm. Der Gang der Korrekturen stimmt mit den für $\delta^{11}B$ abgeleiteten überein. SPIESECKE und SCHNEIDER [67] schrieben die Abweichungen von einer linearen Elektronegativitätsfunktion in einer Reihe von CH_3X-Verbindungen für $\delta^{13}C$ ebenfalls dem Nachbargruppen-Anisotropieeffekt zu, der wie hier ebenfalls erst vom Stickstoff ab wirksam wird.

In Abb. 6 sind Werte für $\delta^{13}C$ (bezogen auf Benzol) für vermessene CH_3-X-Verbindungen aufgetragen gegen $\delta^{11}B$ für die entsprechenden $BX_4^{\ominus}$-Verbindungen. Man erkennt eine relativ gute lineare Beziehung, von der nur der Wert für X = F stärker abweicht. Daraus kann man schließen, daß die Nachbargruppen-Anisotropie-Effekte in beiden Verbindungsreihen einander proportional sind, und daß den oben angegebenen Werten eine physikalische Realität zukommt. Noch sinnvoller wäre ein Vergleich von $BX_4^{\ominus}$ mit CX_4. Wie Abb. 7 zeigt, besteht für die wenigen bekannten Fälle [68, 69] auch hier die erwartete Proportionalität. Ob die so empirisch ermittelten δ_N-Werte nur den Nachbargruppen-Anisotropieeffekt wiederspiegeln, ist damit nicht hinreichend bestätigt; jedoch erscheinen die Größen von δ_N als einigermaßen gesichert.

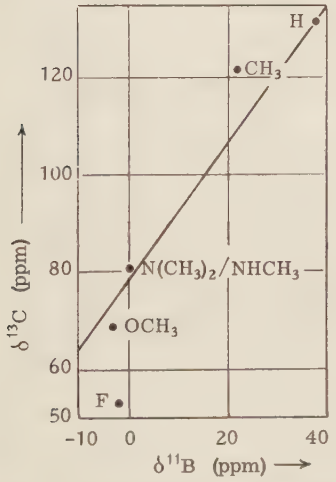


Abb. 6 Vergleich der chemischen Verschiebungen für ^{13}C und ^{11}B in den Verbindungen CH_3X und $BX_4^{\ominus}$ für X = H, CH_3, $N(CH_3)_2$ bzw. $NHCH_3$, OCH_3 und F. Es wird angenommen, daß δ_N für $NHCH_3$ und $N(CH_3)_2$ gleich ist. (Abszisse: $\delta^{11}B$ bezogen auf $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, Ordinate: $\delta^{13}C$ bezogen auf C_6H_6).

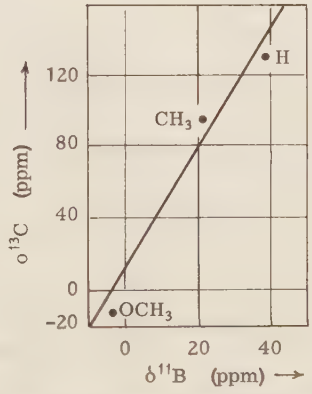


Abb. 7 Vergleich der chemischen Verschiebungen für ^{13}C und ^{11}B in den Verbindungen CX_4 und $BX_4^{\ominus}$ für X = H, CH_3 und OCH_3.

b. Dreibindige Borverbindungen

Beim Übergang von $BX_4^{\ominus}$ nach BX_3 ändern sich die Hybridisierungsverhältnisse beträchtlich ($sp^3 \longrightarrow sp^2$), und deshalb können die nach Gl. (70) ermittelten δ_σ-Werte nicht übernommen werden. Weniger stark beeinflußt werden dürften hingegen die δ_N-Werte, wenngleich Änderungen der Hybridisierung von X auch Änderungen der magnetischen Anisotropie zur Folge haben werden. Die durch diese Hybridisierungsänderung hervorgerufene Änderung von δ_N ist bei dreibindigen Borverbindungen gegenüber anderen Effekten wie z.B. δ_π augenscheinlich klein, so daß sie hier bewußt vernachlässigt wird. Übernimmt man also die δ_N-Werte von S. 39, so enthält Gl. (69) für dreibindige Borverbindungen nur noch zwei Unbekannte. Unter Ausschluß von δ_π läßt sich jetzt δ_σ als Elektronegativitätsfunktion ermitteln. Dazu benötigt man zwei voneinander unabhängige δ-Werte von Boranen ohne π-Bindungs-Anteil. Als solche kommen nur die Boralkyle und das monomere BH_3 in Betracht. Während nun $\delta^{11}B$ für Boralkyle meßbar ist, gilt dies für das monomer nicht existenzfähige BH_3 nicht. Man ist deshalb auf eine Abschätzung der chemischen Verschiebung für monomeres BH_3 angewiesen.

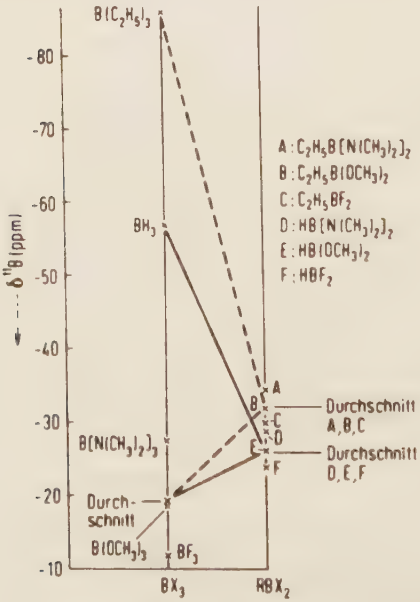


Abb. 8 Zur Abschätzung von δ_{BH_3} aus der chemischen Verschiebung von BX_3 und HBX_2 bzw. $C_2H_5BX_2$

GOOD und RITTER [52] interpolierten δBH_3 mit Hilfe weniger NMR-Daten und erhielten als Mittelwert -56,9 ppm. Hier sei eine andere Art der Abschätzung

vorgenommen, die aus Abb. 8 ersichtlich wird. Es werden dabei die Übergänge $BX_3 \longrightarrow HBX_2 \longrightarrow BH_3$ in Beziehung gebracht zu den Übergängen $BX_3 \longrightarrow EtBX_2 \longrightarrow BEt_3$ für X = NMe_2, OMe und F. Mit den Mittelwerten der chemischen Verschiebungen für BX_3 (-19,1 ppm), HBX_2 (-26,1 ppm) und $EtBX_2$ (-31,5 ppm) ergibt sich unter der Annahme von $(\delta BEt_3 - \delta BX_3) : (\delta BH_3 - \delta BX_3) = (\delta EtBX_2 - \delta BX_3) : (\delta HBX_2 - \delta BX_3)$ für BH_3 eine chemische Verschiebung $\delta^{11}B$ von -57,1 ppm, die überraschend gut mit dem GOOD-RITTERschen Wert übereinstimmt.

Mit δBEt_3 und δBH_3 läßt sich nun δ_σ als Funktion der Elektronegativität EN von Substituenten X durch die Gleichung

$$\delta_\sigma = 106 - 74\ EN \qquad (71)$$

ausdrücken, die für Verbindungen BX_3 gilt. Für jede einzelne B-X-Bindung beträgt der Anteil

$$\delta'_\sigma = 35{,}3 - 24{,}7\ EN \qquad (72)$$

Damit enthält Gl. (69) nur noch δ_π als Unbekannte. Aus den gemessenen Werten $\delta^{11}B$, den ermittelten Werten δ_N und den berechneten Werten δ_σ folgen nun aber auch die δ_π-Werte.

Beim Übergang von BX_3 zu gemischten Gliedern BX_2Y und BXYZ treten sowohl Änderungen in der σ- wie in der π-Bindungssphäre auf. Da aber δ_σ nur für BX_3-Verbindungen bestimmbar ist, müssen sich dadurch bedingte Abweichungen in δ_π niederschlagen.

c. Diskussion der chemischen Verschiebungen

α) Erstsubstituenten-Effekte

Drückt man bei den gemischt substituierten Boranen δ_π pro π-Bindungsligand aus, so ergeben sich die Werte δ'_π der Tabelle 11.

Tabelle 11 π-Beiträge zur chemischen Verschiebung pro π-Bindungsligand

Verbindung	δ'_π [ppm]	Verbindung	δ'_π [ppm]	Verbindung	δ'_π [ppm]
BF_3	43	HBF_2	45		
		$EtBF_2$	47	Et_2BF	45
$B(OMe)_3$	37	$HB(OMe)_2$	40		
		$EtB(OMe)_2$	42	$Et_2B\text{-}OMe$	47
$B(NHMe)_3$	30	$HB(NMe_2)_2$ x)	32	$H_2B\text{-}NMe_2$ x)	40
		$EtB(NHMe)_2$	36	$Et_2B\text{-}NHMe$	49

x) Bezügl. des Unterschiedes der chemischen Verschiebung von NHMe- und NMe_2-Verbindungen vgl. S. 45.

Man sieht, daß $\delta'\pi$ für einen Liganden innerhalb einer Reihe nicht konstant ist und mit sinkender Zahl von π-Bindungspartnern zunimmt. Das bedeutet, daß die Abschirmung des Borkernes durch π-Bindungseffekte in gleicher Richtung ansteigt, entsprechend einer Zunahme des π-Bindungsanteils. Die Gegenüberstellung vergleichbarer Wasserstoff- und Alkylverbindungen lehrt, daß $\delta\pi$ nicht konstant ist, sondern immer für die Wasserstoff-Verbindungen kleiner. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der B-N-Bindungsgrad in Verbindungen $X_2B\text{-}NR_2$ stark durch den induktiven Effekt von X beeinflußt wird [29], könnte auch diese Erscheinung ihre Ursache im Elektronegativitätsunterschied von H und CH_3 haben.

Bei Betrachtung der $\delta'\pi$-Werte in den Reihen $BX_3 \longrightarrow RBX_2 \longrightarrow R_2BX$ nehmen diese in der Reihe $B(NR_2)_3 \longrightarrow R_2B\text{-}NR_2$ stark, in der Reihe $B(OR)_3 \longrightarrow R_2B\text{-}OR$ nur mehr mäßig zu, während sie für $BF_3 \longrightarrow R_2BF$ nahezu konstant sind. Das bedeutet, daß sich wegen des starken induktiven Effektes der B-F-π-Bindungsgrad nicht über den Wert des BF_3 hinaus steigern läßt, also beim RBF_2 die Hälfte und beim R_2BF nur ein Drittel dieses Wertes beträgt. Der B-F-Bindungscharakter ist also in allen drei Verbindungen gleich. Dagegen ist in der B-O- und noch stärker in der B-N-Bindung eine Steigerung des π-Bindungsanteils möglich. Die durch Entfallen eines π-Bindungsliganden bewirkte Senkung der elektronischen Absättigung am Bor-p_z-Orbital beim Übergang $B(NR_2)_3 \longrightarrow RB(NR_2)_2 \longrightarrow R_2B\text{-}NR_2$ wird zumindest teilweise kompensiert; die Bindungsordnungen und damit $\delta\pi$ der einzelnen B-N-Bindung nehmen zu.

Dieser Befund der abgestuften B-X-π-Wechselwirkung wird durch andere physikalische Messungen unterstrichen: BECHER [3] fand nahezu konstante Kraftkonstanten für die B-F-Bindung in BF_3 (6,6 mdyn/cm), $MeBF_2$ (6,3) und Me_2BF (6,4). GOUBEAU und HUMMEL [2] zeigten, daß in $B(OMe)_3$, $MeB(OMe)_2$ und $Me_2B\text{-}OMe$ nur mäßige Änderungen der Kraftkonstanten der B-O-Bindung auftreten, und BECHER und GOUBEAU [70] berechneten in der Reihe $B(NMe_2)_3$, $MeB(NMe_2)_2$, $Me_2B\text{-}NMe_2$ eine starke Zunahme der B-N-Kraftkonstanten von 5,5 auf 7,0-7,5 mdyn/cm.

Aus Gleichgewichtsmessungen am System $BPh_3/B(NMe_2)_3$ ergab sich eine um 4,3 kcal/Mol größere Stabilität von $Ph_2B\text{-}NMe_2$ gegenüber $PhB(NMe_2)_2$ [71]. Dipolmomentmessungen an Aminoboranen [31] ergaben steigende Polarität der B-N-Bindung mit wachsendem n in $X_{3-n}B(NMe_2)_n$, d.h. daß die Polarität der B-N-σ-Bindung z.B. in $R_2B\text{-}NR_3$ durch die ihr entgegengesetzte Polarität der B-N-π-Bindung am stärksten kompensiert wird. Alle diese Messungen führen

zu dem Schluß, daß, mit Ausnahme der B-F-Verbindungen, der Doppelbindungscharakter in R_2B-X-Verbindungen ein Maximum erreicht.

Aussagen über die absolute Größe der π-Bindungsenergie erlaubt ebenfalls Tabelle 11. Demnach ist diese bei den BX_3-Verbindungen für BF_3 am größten und für $B(NMe_2)_3$ am kleinsten. Das ist in Übereinstimmung mit LCAO-MO-Berechnungen [72] und findet seine Erklärung darin, daß die Elektronenrückgabe in der B-F-Bindung wegen der starken Elektronenverarmung im σ-Bindungsbereich von BF_3 besonders groß ist. In der Reihe der RBX_2-Typen liegen noch ähnliche Verhältnisse vor wie bei BX_3, nur ist hier der Unterschied der einzelnen $\delta'\pi$ nicht mehr so groß. Bei den monosubstituierten Verbindungen R_2BX sind die π-Wechselwirkungen dagegen in allen 3 Fällen etwa gleich groß.

Trotz der oben erwähnten Unsicherheiten bezüglich der Abschätzung von $\delta'\pi$ bei RBX_2 und R_2BX erscheinen wegen der Regelmäßigkeit der Abstufung und der Übereinstimmung mit anderen physikalischen Daten die getroffenen Deutungen vernünftig.

Fehler bei der Beurteilung der Anisotropie-Korrektur fallen bei den Aminoboranen nicht sonderlich ins Gewicht, können aber bei den Borfluoriden 20-25% zu hohe δ_π -Werte liefern. Zusammen mit der Zunahme von $\delta'\pi$ dürfte der Nachbargruppen-Anisotropieeffekt dafür verantwortlich sein, daß sich bei den Verbindungen R_2BX und RBX_2 die Reihenfolge der chemischen Verschiebungen innerhalb der Reihen für X = NR_2, OR und F umkehrt (vgl. Abb. 1). So liegt das Signal für $MeBF_2$ bei höherer Feldstärke als das das für $MeB(NMe_2)_2$, jedoch das für Me_2BF bei niedrigerer Feldstärke als das für Me_2B-NMe_2. Die großen Werte von $\delta'\pi$ zeigen, daß die π-Wechselwirkung die entscheidende Größe für $\delta^{11}B$ ist. Sie bewirkt die starke positive Verschiebung der Resonanzsignale von Bor-Verbindungen mit π-Bindungsliganden im Vergleich zu Trialkylboranen sowie die den Elektronegativitäten entgegenlaufende Ordnung von $\delta^{11}B$ bei BX_3 und RBX_2 mit Liganden aus der ersten Achterperiode. Unter Berücksichtigung der $\delta'\pi$-Werte ist die chemische Verschiebung für einfache Verbindungen des dreibindigen Bors ziemlich genau vorauszuberechnen, wie es bereits am Beispiel von $(R_2N)_2BF$ gezeigt wurde (vgl. S. 11). Damit ist es möglich, aus dem ^{11}B-NMR-Spektrum einer unbekannten Substanz ihre wahrscheinliche Zusammensetzung zu ermitteln. Die Variation von δ_π von Verbindung zu Verbindung ist weiterhin der Grund, warum sich die chemischen Verschiebungen von Boranen nicht aus empirischen Ligand-Inkrementen zusammensetzen lassen.

β) Zweitsubstituenten-Effekte

Unter Zweitsubstituenten-Effekten werden solche Effekte verstanden, die Atome oder Gruppen bewirken, die nicht direkt an das Boratom gebunden sind, also über mindestens zwei Bindungen auf das Boratom wirken. Diese Effekte verursachen im allgemeinen eine nur geringfügige Veränderung der chemischen Verschiebung, welche auf Grund der Beziehung (69) vorherzusehen ist. Die größte Variation dieser Art wurde zwischen $B(NBu_2)_3$ (-28,9 ppm) und $B(NH\text{-}NMe_2)_3$ (-23,3 ppm) beobachtet. In allen anderen Fällen ist die Differenz bei vergleichbaren Verbindungen wesentlich geringer, so daß die chemische Verschiebung für einen Verbindungstyp als ziemlich charakteristisch gelten kann.

In der Reihe der Aminoborane liegt das Resonanzsignal von $B(NBu_2)_3$ besonders niedrig, weil die sperrigen Butylgruppen die Einebnung des $B(NC_2)_3$-Systems verhindern und so die B-N-π-Wechselwirkung beträchtlich mindern [73]. Ermöglicht man eine Einebnung der Gerüstatome, wie es z.B. in den Tris-(monoalkylamino)-boranen $B(NHR)_3$ noch besser als in $B(NMe_2)_3$ der Fall ist, wandert $\delta^{11}B$ zu höherem Feld. Dementsprechend liegen die NMR-Signale bei planaren zyklischen Aminoboranen [60] bei besonders hohem Feld. In den Tris-(hydrazino)-boranen erhöht das elektronenreiche Hydrazinsystem die π-Wechselwirkung zum Bor und damit die Lage des NMR-Signals.

Ebenso wandert bei den Alkoxyboranen das Signal zu höherem Feld, wenn man die Methoxygruppen gegen tert.-Butoxygruppen ersetzt. So liegen sowohl bei den $B(OR)_3$ als auch bei den $EtB(OR)_2$ und $Et_2B\text{-}OR$ die Signale der tert-Butoxyverbindungen bei höheren Feldstärken als die der Methoxyverbindungen. Die Deutung dürfte hier im induktiven Effekt der tert-Butylgruppe liegen.

Der Befund, daß die Methylborane immer um 0,5-4 ppm höher absorbieren als die entsprechenden Äthylborane, tritt ebenfalls in der ^{13}C-NMR-Spektroskopie auf [67, 68]. Die Erklärung, die CH_3-Gruppe sei elektronegativer als ein H-Atom, dürfte für die Veränderungen beim Übergang $CH_3 \longrightarrow CH_2\text{-}CH_3$ unzureichend sein, wenngleich sie prinzipiell den Gang richtig wiedergibt, doch auf Grund des induktiven Effektes von Methyl- und Äthylgruppen sollte man das Umgekehrte erwarten.

Auffallend sind die Unterschiede zwischen den Vinylboranen BVi_3, $MeBVi_2$, Me_2BVi und der Alkylverbindung BMe_3. Hier ist es die schwache π-Wechselwirkung zwischen dem Vinylsystem und dem Boratom, die eine positive chemische Verschiebung mit zunehmender Zahl von Vinylgruppen bewirkt [52].

Bei der der Vinylgruppe bezügl. π-Bindungseffekten vergleichbaren Phenylgruppe gelang es BEACHELL und BEISTEL [54] in der oben erwähnten Untersuchung, durch Änderung von Zweitsubstituenten nur die BC-π-Wechselwirkung zu variieren und einen linearen Zusammenhang zwischen π-Elektronendichte in dieser Bindung und $\delta^{11}B$ herzustellen. Diese Ergebnisse weisen bereits darauf hin, daß ein umfassendes Studium von Zweitsubstituenten-Effekten zusammen mit den Ergebnissen anderer Methoden wertvolle Aufschlüsse über Bindungsprobleme zu liefern vermag.

γ) Kopplungseffekte

Neben den chemischen Verschiebungen sind vor allem Kopplungseffekte für die Bindungstheorie und für Strukturaussagen wertvoll. Während in der ^{11}B-Kernresonanzspektroskopie die B-H-Kopplung immer zu beobachten ist, gelingt nicht bei allen B-F-Verbindungen die Auflösung des Resonanzsignals in die erwartete Linienzahl. Keine B-F-Kopplung zeigten z.B. die monomeren Amino- und Alkoxyborfluoride $(R_2N)_{3-n}BF_n$ und $(RO)_{3-n}BF_n$, die Alkyl-dimethylaminoborfluoride $R(R'_2N)BF$, die Trifluorborazole $(FB-NR)_3$, einige BF_3-Addukte sowie das $Et_2BF{\cdot}NMe_3$. Zwei Erklärungen bieten sich für diese Beobachtungen an: 1. die durch den Einfluß der Kernquadrupolwechselwirkung von ^{11}B und von ^{14}N bewirkte z.T. beträchtliche Linienverbreiterung, 2. der wohl in allen diesen B-F-Verbindungen vorliegende rasche Austausch von ans Bor gebundenen Substituenten oder Donormolekülen. BROWNSTEIN et. al. [74] verknüpften experimentell das Auftreten von B-F-Kopplung mit der Stabilität von BF_3-Addukten: rasch austauschende, d.h. instabile Addukte zeigten keine B-F-Kopplung.
Die bei den unsymmetrischen Diborverbindungen zu erwartende B-B-Kopplung konnte wegen der großen Linienbreite in keinem Fall beobachtet werden.

4. Einzelne Verbindungsklassen

a. Amin-Borane

Die Tabellen 8 und 9 enthalten einige chemische Verschiebungen von Amin- und Phosphin-Boranen. Die auffallendste Erscheinung ist die durch den Übergang in die Vierbindigkeit (sp^3-Hybridisierung am B-Atom) bewirkte stark positive Verschiebung des Resonanzsignals gegenüber dem Boranteil. Doch weder die Größe der Verschiebung noch die Lage des Addukt-Signals geben Aufschlüsse über die Bindungsenergie der koordinativen B-N-Bindung noch über die Beständigkeit der Addukte oder die Basizität des Donormoleküls.

Solche Zusammenhänge wurden in der Literatur oft vermutet [55,75,76], doch magnetische und thermodynamische Eigenschaften von Molekülen sind nicht kommensurabel. So läuft die chemische Verschiebung der Amin-Borane $H_3B{\cdot}NH_{3-n}R_n$ entgegengesetzt zur Basizität der Amine $NH_{3-n}R_n$, d.h. $BH_3{\cdot}NH_3$ absorbiert bei höchstem Feld. Hier scheint die chemische Verschiebung vor allem durch einen sterischen Effekt gekennzeichnet zu sein, der in derselben Art ebenso in den Reihen $BH_3{\cdot}NH_3$ - $BH_3{\cdot}NEt_3$, $BH_3{\cdot}PH_3$ - $BH_3{\cdot}PMe_3$ und $BMe_3{\cdot}NH_3$ - $BMe_3{\cdot}NMe_3$ auftritt. Die Vielzahl der Unregelmäßigkeiten im Gang der chemischen Verschiebungen erlaubt es höchstens, Vermutungen betreffs induktiver, sterischer und Hybridisierungseffekte anzustellen.
Abgesehen von den oben erwähnten inkompatiblen Zusammenhängen ist die ^{11}B-NMR-Spektroskopie eine sichere Methode zur Feststellung des Überganges einer dreibindigen in eine vierbindige Borverbindung. Aus den Werten der Tabelle 9 folgt, daß Me_2B-OMe nur ein sehr lockeres Addukt mit NMe_3 ergibt (Signalverschiebung + 20 ppm), und daß die Wechselwirkung zwischen NMe_3 und Et_2B-OMe extrem schwach sein muß, da sich das Resonanzsignal der in NMe_3 gelösten Verbindung Et_2B-OMe gegenüber dem der Reinsubstanz nur um +2,9 ppm verschiebt. Keinerlei Anzeichen für Adduktbildung mit NMe_3 fanden sich bei allen untersuchten Aminoboranen, bei Alkylborsäuredimethylestern $RB(OMe)_2$ und bei $B(OMe)_3$, da die Lage der ^{11}B-Signale beim Lösen der Verbindungen in NMe_3 unverändert blieb.

b. Bor-Stickstoff-Verbindungen

Die Amino- und Hydrazinoborane wurden bereits bei der Diskussion der Zweitsubstituenten-Effekte erwähnt (vgl. S. 45). Einebnung des B-N-Gerüstes sowie induktive Effekte verschieben die NMR-Signale zu höherem Feld, während die durch sterische Effekte bewirkte Verdrillung der BNC_2-Ebenen gegenteilige Wirkung hat.
Interessant sind die bei den Diborylaminen vorliegenden Beobachtungen. Während die Glieder, die über zwei borständige Stickstoffatome verfügen, wie z.B. Me_2N-B(Me)-NH-B(Me)-NMe_2, an der Stelle der ihnen analogen Bis(amino)-borane $RB(NMe_2)_2$ absorbieren ($\sim$ -33 ppm), d.h. nur formal "Diborylamine" sind, tatsächlich aber Bis(amino)-borane, liegen die Signale der Tetraalkyldiborylamine (B:N = 2:1) bei wesentlich niedrigerem Feld (-56 ppm) als die der ihnen etwa vergleichbaren ($\sim$ -46 ppm) Dialkyl-aminoborane (B:N = 1:1), weil die π-Wechselwirkung eines Stickstoffatoms sich jetzt auf zwei Boratome verteilt. Noch ausgeprägter ist dieses Elektronendefizit bei

dem Triborylamin $(Me_2B)_3N$ (B:N = 3:1), das um 19 ppm niedriger absorbiert als die Monoaminoborane. Das Resonanzsignal von $(Ph_2B)_2NH$ (~ -41 ppm) liegt dagegen nahe bei dem von Ph_2B-NR_2 (~ -42 ppm). Hier können offensichtlich die Phenylgruppen wesentlich mit zur Abschirmung der Boratome beitragen und deren Elektronenmangel ausgleichen.

Nach den wenigen bisher vorliegenden Messungen an Boraziden (vgl. Tab. 10, 5.b) verhält sich die Azidgruppe erwartungsgemäß mehr wie ein Pseudohalogen als wie eine Aminofunktion.

Die bei Borazolen beobachteten ^{11}B-Resonanzen liegen im Bereich von Bis-(amino)-boranen. Jedes Boratom ist von zwei Stickstoffatomen flankiert, in Summa trifft aber nur ein Stickstoffatom auf ein Boratom. Am besten vergleichbar mit den Borazolen ist in dieser Hinsicht der Diborylamin-Typ $Me_2N-BMe-NH-BMe-NMe_2$. In der Tat liegt die chemische Verschiebung für dieses Diborylamin (-33,8 ppm) sehr nah bei der von B-Trimethylborazol (-34,5 ppm). Inwieweit Ringstromeffekte den ^{11}B-Kern wirksam abschirmen können, ist noch nicht untersucht worden; der obige Vergleich deutet aber nicht darauf hin.

c. Diboroxide

Im Gegensatz zu den Tetraalkyldiborylaminen absorbieren die Tetraalkyldiboroxide $R_2B-O-BR_2$ an praktisch der gleichen Stelle (-52 ppm) wie die Dialkylborsäureester. Wenn also zwei freie Elektronenpaare wie im Falle des Sauerstoffs zur Verfügung stehen, so verarmt die B-O-Bindung kaum an Elektronen. Dies läßt auf eine starke Beteiligung der Grenzstruktur $R_2B=O=BR_2$ am Bindungszustand schließen und sollte sich in einer starken Aufweitung des B-O-B-Valenzwinkels äußern. Diese Beobachtungen waren der Anlaß zu der weiter unten beschriebenen schwingungsspektroskopischen Strukturanalyse von $Me_2B-O-BMe_2$, die die angenommene Struktur bestätigte (vgl. S. 79). Ebenso wie das Tetraphenyldiborylamin zeigt auch das Tetraphenyldiboroxid eine starke Verschiebung seines Signals zu höherem Feld.

d. Dibor-Verbindungen

Über Dibor-Verbindungen liegen in der Literatur bisher nur wenige ^{11}B-NMR-Daten vor [77]. Tabelle 10 enthält eine Reihe neu vermessener Verbindungen. Die chemischen Verschiebungen gleichartiger Verbindungstypen finden sich ähnlich wie bei den einfachen Boranen in einem engen charakteristischen Bereich. Der Vergleich zeigt weiter, daß die X_2B-Gruppe etwa die Wirkung einer

Alkylgruppe auf $\delta^{11}B$ besitzt. So liegt die chemische Verschiebung von $(MeO)_2B\text{-}B(OMe)_2$ bei -30,5 ppm, die von $MeB(OMe)_2$ bei -29,5 ppm; die von $(Me_2N)_2B\text{-}B(NMe_2)_2$ bei -36,6 ppm und die von $EtB(NMe_2)_2$ bei -34,2 ppm. Die NMR-Signale der Dibor-Verbindungen haben z.T. Halbwertsbreiten von mehreren Hundert Hz. Deshalb konnten für die Dibor-Verbindungen vom Typ B_2X_3Y mit Ausnahme von $B_2(NMe_2)_3Me$ nicht die erwarteten zwei Signale für die magnetisch-nichtäquivalenten Boratome beobachtet werden. Dementsprechend konnte auch keine $^{11}B\text{-}^{11}B$-Kopplung bestimmt werden. Die Breite der Signale ist naturgemäß eine Folge der Quadrupolwechselwirkungen.

e. NMR-spektroskopischer Nachweis von Bor-Verbindungen

Außer zum Erkennen von Verbindungen, die erst nach NMR-spektroskopischer Identifizierung isoliert wurden, ist die NMR-Technik besonders geeignet zum Nachweis von Verbindungen, die sich durch Zersetzung oder Disproportionierung der Darstellung entziehen. Immer wenn rasche Ligandenaustauschgleichgewichte zwischen BX_3 und BY_3 auftreten, können die gemischten Glieder nur NMR-spektroskopisch identifiziert werden. So gelingt z.B. (vgl. S. 6) die eindeutige Charakterisierung von $MeB(OMe)F$, $Me_2NB(OMe)F$, $MeB(OMe)Cl$ und $MeB(OMe)SMe$. Darüberhinaus läßt sich zeigen, daß $FB(OMe)_2$ nur in Gegenwart eines Überschusses von $B(OMe)_3$ und $(F_2B\text{-}OMe)_3$ existenzfähig ist. Entschieden wurde auch die noch offene Frage [77a], ob Methoxy-dimethylaminoborane $(MeO)_{3-n}B(NMe_2)_n$ existieren: In einer 1:1-Mischung von $B(OMe)_3$ und $B(NMe_2)_3$ liegen alle vier Partner $B(NMe_2)_3$, $MeOB(NMe_2)_2$, $(MeO)_2B\text{-}NMe_2$ und $(MeO)_3B$ in etwa gleicher Konzentration vor.

II. ^{1}H-NMR-Spektren von Methyl- und Äthyl-boranen mit Substituenten aus der ersten Achterperiode

1. Einleitung

Ähnlich wie die chemischen Verschiebungen $\delta^{11}B$ sollten auch die NMR-Daten von borständigen Substituenten zu Aussagen über die Bindungs- bzw. Strukturverhältnisse in Boranen führen. Es erschien deshalb lohnend, zusätzlich zu den ^{11}B- auch die ^{1}H-NMR-Spektren von Bor-Alkyl-Verbindungen zu vermessen.

Über die NMR-Daten von Methyl- und Äthyl-Verbindungen liegen bereits umfangreiche Untersuchungen vor. Es ist lange bekannt, daß die chemische Verschiebung des Methyl-Signals und die interne chemische Verschiebung δCH_3-δCH_2 = $\Delta\delta(C_2H_5)$ der Äthylgruppe für ausgewählte Substanzklassen CH_3X bzw. CH_3-CH_2-X in linearer Beziehung zur "Elektronegativität" des Substituenten X stehen [67,78-82]. Diese Beziehung wurde durch verschiedene empirische Gleichungen ausgedrückt, deren theoretische Fundierung naturgemäß derselben Kritik unterliegt wie die Definition des Elektronegativitätsbegriffes. Es zeigte sich aber, daß die durch Zweitsubstituenten bewirkten chemischen Verschiebungen klein sind im Vergleich zu den durch das Zentralatom X hervorgerufenen. Die CH_3-Signale des Methyl-Lithiums (X = Li) und des Methylfluorids (X = F) unterscheiden sich um etwa 6 ppm, während die Signale von Methylverbindungen eines Elementes $(CH_3)_{m-n}XY_n$ maximal 1 ppm überstreichen [83,84].

Durch die Rückbindungen in Boranderivaten sollte die Elektronegativität des Bors stark variierbar sein, denn der Elektronenzug durch das Bor sollte in starkem Maße von der Auffüllung seines freien p_z-Orbitals, d.h. der Rückbindung, abhängen. Größe und Veränderlichkeit der "NMR-Elektronegativität" des Bors sollte an einer möglichst großen Zahl geeigneter Alkylborane über die Protonenresonanzmethode festgestellt werden. Dazu dienten alle einfachen Methyl- und Äthylborverbindungen mit Substituenten aus der ersten Achterperiode des Periodensystems.

Meßwerte über Bor-Methyl [52,76,85-88] und Bor-Äthyl-Verbindungen [58,76,85,89-91] liegen in der Literatur recht verstreut vor. Die berichteten chemischen Verschiebungen weichen für die bereits bekannten Verbindungen nur unwesentlich von den eigenen Messungen ab. Phenylgruppen beeinflussen durch ihren Ringstrom [92] die Lage der Bor-Alkyl-Signale entscheidend, gleiches gilt für RBX_2-

und R_2BX-Verbindungen, deren X aus einer höheren Periode stammt. Diese beiden Effekte werden an dieser Stelle nicht diskutiert.

2. Ergebnisse

Die aus den gewonnenen ^1H-NMR-Spektren entnommenen chemischen Verschiebungen sind in der Tabelle 12 aufgeführt. Die Methylborane wurden in < 5proz. CCl_4-Lösung aufgenommen. Ihre δCH_3-Werte entsprechen daher denen für unendliche Verdünnung und sind auf internes TMS bezogen.

Die internen chemischen Verschiebungen $\Delta\delta(C_2H_5)$ der Bor-Äthyl-Verbindungen in Chloroform-Lösung sind konzentrationsunabhängig. Da $\Delta\delta(C_2H_5)$ stets nahe bei 0 ppm liegt, lieferten nur 100 MHz-Spektren eine genügende Meßgenauigkeit. Die geringe interne chemische Verschiebung der Bor-Äthyl-Gruppen bewirkt, daß das A_3B_2-Spektrum nicht mehr wie sonst üblich als Triplett und Quartett erscheint, sondern als komplexes Multiplett. Diese Multipletts sind nur in den wenigsten Fällen durch einfache Zuordnung analysierbar, sondern nur noch einer mathematischen Behandlung zugänglich, wobei das I/δ-Verhältnis das Erscheinungsbild des Spektrums bestimmt. Theoretische A_3B_2-Spektren für eine große Anzahl von I/δ-Werten wurden von CORIO [93] sowie von WIBERG und NIST [94] berechnet. Die Spektren der Äthylborane wurden durch Vergleich mit den von diesen Autoren angegebenen berechneten analysiert.

Die Abb. 9, 10 und 11 zeigen einige typische Beispiele von theoretischen und gemessenen Spektren. Man erkennt, daß auch bei Verwendung eines 100-MHz-Gerätes bei weitem nicht die theoretische Anzahl von Linien auftritt. Das liegt daran, daß die Bor-Isotope ^{10}B und ^{11}B beide ein Kernquadrupolmoment haben, welches verstärkte NMR-Relaxation bewirkt. Deshalb bestehen die B-Äthyl-Signale im Gegensatz zu denen an andere Elemente gebundener Äthylgruppen aus breiten, unaufgelösten Multipletts. Durch Vergleich mit den berechneten Spektren ist es so zwar relativ einfach, die Werte der internen chemischen Verschiebung $\Delta\delta(C_2H_5)$ festzulegen, eine Angabe von I/δ und damit der Kopplungskonstanten I wird aber um so schwieriger, je kleiner $\Delta\delta$ wird. In Tabelle 12 sind darum nur die mit einiger Sicherheit ermittelten Werte von I angeführt.

Tabelle 12 Chemische Verschiebungen δ^1H in Methyl- und Äthylboranen

Verbindungstyp	Methylborane	Äthylborane	Bemerkungen
	δCH_3 [ppm]	$\Delta\delta (C_2H_5)$ [ppm]	
1. Tetra- und Trialkyl-Verbindungen			
$LiBMe_4$	+0,50	-	I_{BCH} = 3,3 Hz
$NaBEt_4$	-	-0,88	I_{HH} = 7,5 Hz I_{BCH} = 3,5 Hz I_{BCCH} = 2,5 Hz
$BR_3 \cdot NMe_3$	+0,34	-0,46	I_{HH} = 7,3 Hz
BR_3	-0,76	+0,24	I_{HH} = 6,7 Hz
2. Dialkylborane			
R_2BF	-0,49	± 0	I_{BF} (Me_2BF) = 13 Hz
$R_2BF \cdot NMe_3$	-	-0,41	I_{HH} = 7,2 Hz
$R_2B-O-BR_2$	-0,41	+0,04	
R_2B-OH	-0,38	-	
R_2B-OMe	-0,32	-0,02	
R_2B-OBu^t	-	-0,01	
R_2B-N_3	-0,58	-	
R_2B-NH_2	-0,20	-0,03	
$R_2B-NHMe$	-0,20	-0,03	
R_2B-NMe_2	-0,25	-0,04	
R_2B-NEt_2	-0,25	-0,04	
$R_2B-NH-BR_2$	-0,52	+0,07	
$R_2B-NMe-BR_2$	-0,57	+0,07	
$R_2B-NH-NH-BR_2$	-0,22	-	
$(R_2B)_3N$	-0,79	-	unsicherer Wert, vgl. S. 18.

Fortsetzung Tabelle 12

Verbindungstyp	Methylborane	Äthylborane	Bemerkungen
	$\delta\,CH_3$ [ppm]	$\Delta\delta\,(C_2H_5)$ [ppm]	
3. Monoalkylborane			
RBF_2	-0,48	± 0	
$RBF_2 \cdot NMe_3$	-	-0,52	$I_{HH} = 5,9$ Hz
$RB(OH)_2$	-0,11	-	
$RB(OMe)_2$	-0,17	-0,20	
$RB(OBu^t)_2$	-	-0,18	
$RB(NHMe)_2$	$\pm 0,00$	-0,21	
$RB(NMe_2)_2$	-0,12	-0,17	
4. Sonstige Monoalkylborane			
RB(OMe)F	-0,27	-	
$RB(NMe_2)F$	-0,23	-	
$[RB(NMe_2)F]_2$	+0,17	-	
$RB(NMe_2)OMe$	-0,17	-0,15	
$[R(Me_2N)B]_2NH$	-0,24	-	
$R_2B_2(NMe_2)_2$	-0,18	-0,09	
$(RB-O)_3$	-0,38	-	
$(RB-NH)_3$	-0,25	-0,15	
$(RB-NMe)_3$	-0,46	± 0	

3. Elektronegativitätsgleichungen

DAILEY und SHOOLERY [78] formulierten als erste einen Zusammenhang zwischen der Elektronegativität [65] des Liganden X und der internen chemischen Verschiebung des Äthylsignals in C_2H_5X-Verbindungen:

$$EN = 0,695\ \Delta\delta\,(C_2H_5) + 1,71 \qquad (73)$$

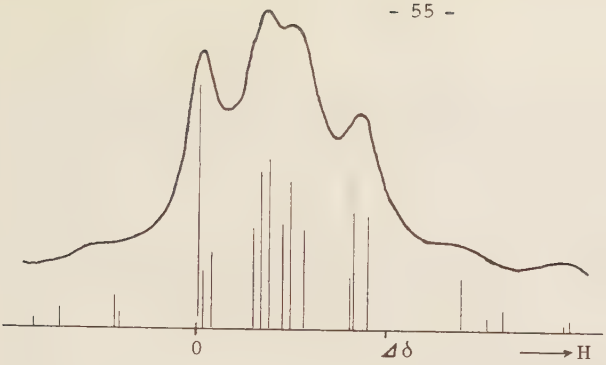


Abb. 9 $Et_2B_2(NMe_2)_2$
$\Delta\delta\,(C_2H_5)$ = - 9 Hz
I = 6,5 Hz

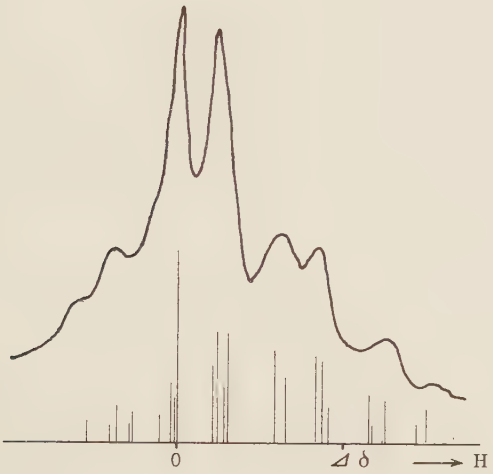


Abb. 10 $EtB(NHMe)_2$
$\Delta\delta\,(C_2H_5)$ = - 21 Hz
I = 7,0 Hz

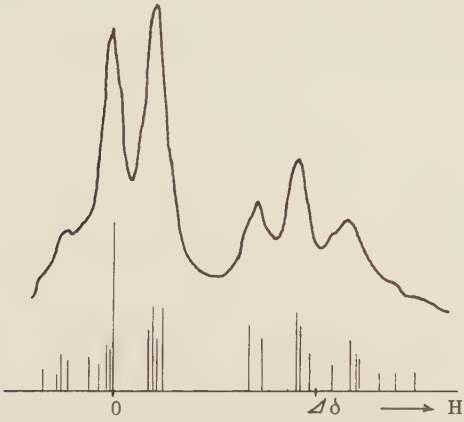


Abb. 11 $Et_2BCl \cdot NMe_3$
$\Delta\delta\,(C_2H_5)$ = - 29 Hz
I = 7,0 Hz

Abb. 9-11 Einige repräsentative Beispiele theoretischer und gemessener ^{1}H-NMR-Spektren von Bor-Äthyl-Verbindungen bei 100 MHz

Gleichung (73) gilt streng nur für X = Halogen. NARASIMHAN und ROGERS [80] zeigten, daß (73) für Elemente, die nicht der 6. und 7. Hauptgruppe des Periodensystems angehören, starke Abweichungen ergibt, und führten für diese die neue Gleichung (74) ein.

$$EN = 0{,}62\ \Delta\delta(C_2H_5) + 2{,}07 \qquad (74)$$

CAVANAUGH und DAILEY [81] gaben außer einer leicht modifizierten SHOOLERY-Gleichung (73) schließlich die Formel (75) für Methyl-Verbindungen an.

$$EN = -0{,}60\ \delta CH_3 + 1{,}39 \qquad (75)$$

Sie gilt für unendliche Verdünnung in CCl_4 mit Bezug auf internes TMS [x]. Sie ist exakt wiederum nur für die Methylhalogenide gültig, und weicht stark von der Funktion ab, mit der ALLRED und ROCHOW [79] die Elektronegativitäten der Elemente der 4. Hauptgruppe bestimmten.

Die Abweichungen wurden von SPIESECKE und SCHNEIDER [67] gedeutet. Sie zeigten, daß die Gleichungen (73) und (75) für die Halogenide nur deshalb so gut erfüllt sind, weil bei diesen sich die Elektronegativität und der paramagnetische Nachbargruppen-Anisotropieeffekt gleichsinnig verändern. Beim Übergang auf andere Elemente ist dies nicht mehr gegeben, und die Gleichungen werden dann naturgemäß ungenau.

SPIESECKE und SCHNEIDER [67] zeigten aber auch, daß der Nachbargruppen-Anisotropie-Einfluß von Elementen der ersten Achterperiode des Periodensystems auf Methyl- und Äthyl-NMR-Spektren zu vernachlässigen ist. Bei diesen Elementen ist also tatsächlich die Elektronegativität ausschlaggebend. Demnach könnten die δCH_3 und $\Delta\delta(C_2H_5)$-Werte der Alkylverbindungen dieser Elemente in linearer Beziehung zu ihrer Elektronegativität stehen. Die Abb. 12 und 13 enthalten die entsprechenden Diagramme. Es wurden dazu die Daten der Tabellen 13 und 14 sowie die HUGGINSschen Elektronegativitäten [65] bzw. für Li, Be und B die eingeführten Elektronegativitäten verwendet.

---

[x] CAVANAUGH und DAILEY beziehen auf CH_4. Es wurde mit $\delta(TMS) - \delta(CH_4) = 0{,}20$ ppm umgerechnet.

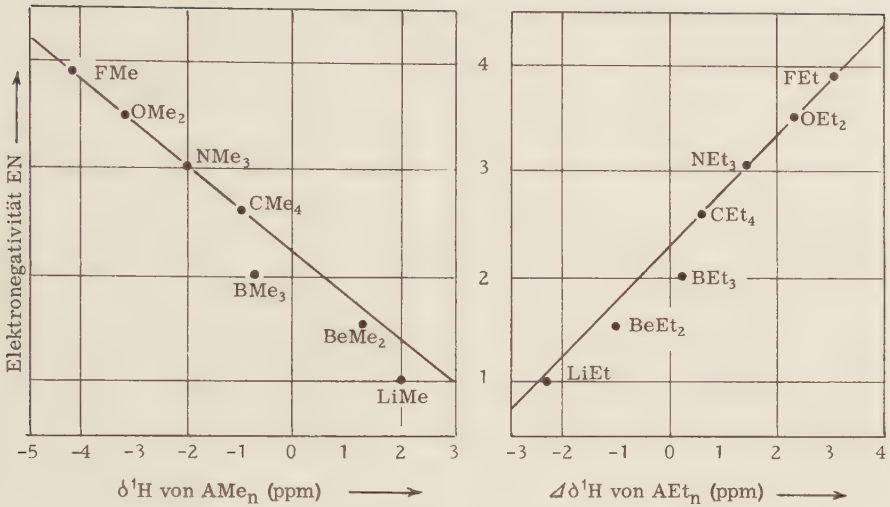


Abb. 12, 13 Chemische Verschiebungen von Methyl- und Äthyl-Verbindungen der Elemente der ersten Achterperiode als Funktion der Elektronegativität.

Tabelle 13 Chemische Verschiebungen von Methylverbindungen der Elemente der ersten Achterperiode gegen i. TMS

Verbindung	Lösungsmittel	Konz. [%]	δ CH_3 [ppm]
MeF	CCl_4	< 1	-4,22 [83]
Me_2O	CCl_4	< 1	-3,20 [83]
Me_3N	CCl_4	< 1	-1,99
Me_4C	CCl_4	< 1	-1,00 [83]
Me_3B	CCl_4	5	-0,76
Me_2Be	Äther	20	+1,28
MeLi	Äther	20	+1,94
MeH = CH_4	CCl_4	< 1	-0,13 [67]

Tabelle 14 Interne chemische Verschiebungen von Äthylverbindungen der Elemente der ersten Achterperiode.

Verbindung	Lösungsmittel	$\Delta\delta(C_2H_5)$ [ppm]
EtF	-	3,09 [67]
Et_2O	-	2,27 [67]
Et_3N	-	1,49 [67]
Et_4C	-	0,55 [67]
Et_3B	-	0,23
Et_2Be	Benzol	-0,93
EtLi	Benzol	-2,19 [96]
$EtH = C_2H_6$	-	± 0

Man erkennt die ausgezeichnete Linearität der Funktionen für die Elemente C, N, O und F. Die Geraden wurden durch die Werte für diese Elemente gelegt, weil deren Elektronegativitäten als am besten gesichert gelten können [x]. Es ergaben sich damit die Funktionen (76) für die Methylverbindungen und (77) für die Äthylverbindungen:

$$EN = -0{,}40\ \delta CH_3 + 2{,}19 \qquad (76)$$

$$EN = 0{,}51\ \Delta\delta(C_2H_5) + 2{,}32 \qquad (77)$$

Weil hier der Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt nicht dem Elektronegativitäts-Einfluß entgegenwirkt, sind die Steigungen der Funktionen (76) und (77) wesentlich kleiner als die von (73) und (75).

Die Werte für die Elektronenmangel-Verbindungen des Lithiums, Berylliums und Bors liegen alle unterhalb der Geraden. Dies bedeutet, daß die Funktionen für diese Elemente nicht gelten (Lithium- und Berylliumalkyle sind in Lösung assoziiert oder solvatisiert) oder daß den Elementen in den Verbindungen und

---

x) Auch dürfte bei diesen Elementen weitgehend der "Tetraederwinkel" vorliegen, d.h. daß die Hybridisierungen an den Atomen X sehr ähnlich sind. Dies gilt für die Verbindungen des Bors, Berylliums und Lithiums sicher nicht mehr.

unter den genannten Lösungs(Solvatations-)bedingungen tatsächlich andere Elektronegativitäten zukommen. Tabelle 15 stellt die nach den Gleichungen (73) bzw. (75) gewonnenen Elektronegativitäten den nach (76) bzw. (77) erhaltenen gegenüber.

Tabelle 15 NMR-Elektronegativitäten EN von H, Li, Be und B

Verbindung R_nX	EN von X nach (73) bzw. (75)	EN von X nach (76) bzw. (77)
HMe	1,47	2,24
HET	1,71	2,32
LiMe	0,23	1,40
LiEt	0,17	1,20
$BeMe_2$	0,61	1,68
$BeEt_2$	1,06	1,85
BMe_3	1,85	2,49
BEt_3	1,87	2,44

Die geringen Differenzen der für ein Element nach (73) bzw. (75) sowie nach (76) bzw. (77) ermittelten Elektronegativitätswerte verdeutlichen die Äquivalenz von Methyl- und Äthyl-NMR-Spektren. Die Gleichungen (76) und (77) sind sicherlich sinnvoller, da eine kritische Betrachtung der Werte für H, Li, Be und B wesentlich "vernünftigere", d.h. mit der chemischen Erfahrung in Übereinstimmung stehende Elektronegativitäten liefert als die Gleichungen (73) und (75).

4. Die NMR-Elektronegativität des Bors

Die Gleichungen (76) und (77) ergeben für das Bor in Boralkylen BR_3 die erstaunlich hohe Elektronegativität von etwa 2,45, während sie sich für das Bor in Tetraalkyloboraten $BR_4^{\ominus}$ im Mittel zu 1,93 berechnet. Die dreibindigen Borverbindungen mit den kleinsten Elektronegativitäten sind $MeB(NHMe)_2$ (2,19) und $EtB(NHMe)_2$ (2,21).

Die thermochemisch ermittelten Elektronegativitäten EN_{th} [97] von Verbindungen des dreibindigen Bors liegen immer um 2,0, was angesichts der verschieden starken Rückkoordination z.B. in BR_3 und $B(OR)_3$ überrascht und eigentlich unverständlich ist. Die thermochemischen Elektronegativitäten der metallischen Elemente sind wegen der Unsicherheit der Werte für die Bindungsenergie der Element-Element-Bindung ohnehin fragwürdig. Der MULLIKENsche Elektronegativitätswert von 2,01 [97] bezieht sich auf ein "nacktes" Boratom im hypothetischen sp^2-Valenzzustand.

Gemäß den einleitenden Überlegungen (vgl. S. 51) sollte das Bor ein Element sein, dessen Elektronegativität sich durch Substituentenwechsel besonders stark variieren läßt. Der aus den hier vorliegenden NMR-Messungen ermittelte Bereich von 0,7 Elektronegativitätseinheiten für die Borverbindungen bestätigt diese Ansicht. Selbst die erstaunlichen Werte, insbesondere für die Boralkyle, bewegen sich im Bereich chemischer Erfahrung, denn das saure Verhalten einer Reihe höherer Borwasserstoffe beweist, daß die Elektronegativität des Bors wesentlich größer als die des Wasserstoffs (2,2) sein kann.

Für das Folgende ist die absolute Größe der EN-Zahlen nicht ausschlaggebend. Voraussetzung ist die sich an SPIESECKE und SCHNEIDER [67] anlehnende Annahme, daß bei Borverbindungen mit Substituenten aus der ersten Achterperiode das ^{1}H-NMR-Spektrum frei von durch diese Elemente hervorgerufenen Anisotropieeffekten ist und den induktiven Effekt entlang der B-C-Bindung wiederspiegelt. Den Zusammenhang zwischen Methyl- und Äthylboranen verdeutlicht Abb. 14, in der für einige Substanzen δCH_3 gegen $\Delta\delta(C_2H_5)$ aufgetragen ist.

5. Einzelne Verbindungsklassen

Der Einfluß von Substituenten auf die NMR-Spektren von Alkylverbindungen anderer Elemente ist noch wenig untersucht worden. Bisher zeigte sich, daß bei den Elementen Silicium und Zinn sich die Gruppen-Elektronegativität von NR_2, OR und F ausnahmslos über das Zentralatom hinweg fortpflanzt. Dementsprechend liegt bei diesen Elementen das Signal der Tetramethylverbindung $M(CH_3)_4$ bei höchstem Feld [98,99].

Der Sequenz $\rangle B\text{-}C\langle$, $\rangle B\text{-}N\langle$, $\rangle B\text{-}O\langle$ (sp^2-hybridisiertes B-Atom) am nächsten vergleichbar ist die Sequenz $\rangle C{=}C\langle$, $\rangle C{=}N\langle$, $\rangle C{=}O$ (sp^2-hybridisiertes C-Atom). Ein Vergleich lehrt, daß auch in dieser Reihe das Signal der am Kohlenstoff gebundenen Methylgruppe mit zunehmender Elektronegativität des Atoms an der Doppelbindung nach niedrigerem Feld wandert [84]. In den $CH_3\text{-}CH_2\text{-}X$-Verbindungen zeigt das CH_3-Signal dieselbe Tendenz [67].

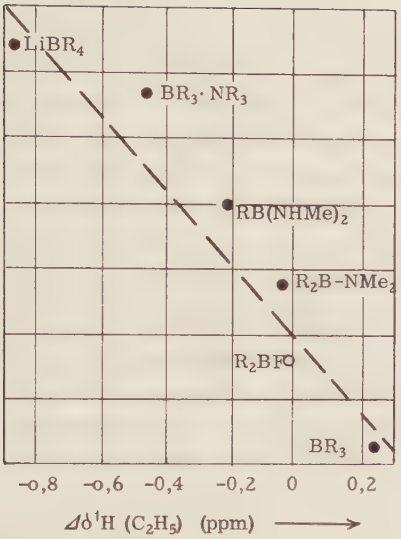


Abb. 14 Vergleich von δ CH_3 und $\Delta\delta$ (C_2H_5)

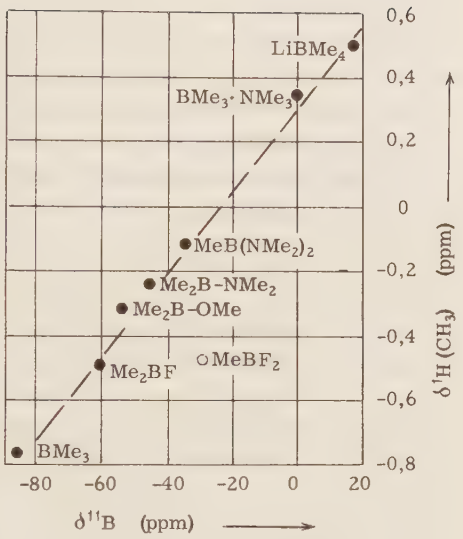


Abb. 15 Vergleich von δ CH_3 und $\delta^{11}B$

Die auffallendste Eigenschaft der Bor-Alkyl-Spektren ist es dagegen, daß bei ihnen mit zunehmender Elektronegativität des Liganden die "NMR-Elektronegativität" des Bors abnimmt, und zwar um so stärker, je mehr derartige Gruppen an das Bor-Atom gebunden sind. π-Bindungsfähige Liganden senken also den Elektronenzug entlang der B-C-Bindung und demonstrieren so die Wechselwirkung des Bors mit seinen Partnern.

Es liegt nahe, die (interne) chemische Verschiebung der ^{1}H-NMR-Signale aus Komponenten zusammengesetzt zu denken, wie dies bei der Auswertung der ^{11}B-NMR-Spektren diskutiert wurde (vgl. S. 38). Davon wäre die eine ein σ-Term, die zweite ein π-Term. Der erste entspräche dem Elektronenzug des Substituenten, der zweite der durch Rückkoordination bewirkten π-Elektronendichte. Die Schwierigkeit bei der Begründung einer solchen Aufteilung liegt jedoch darin, daß nicht das Boratom, sondern die von diesem durch mindestens zwei Bindungen getrennten Wasserstoffatome betrachtet werden. Es wird deshalb auf den Versuch, eine empirische Formel zu finden, verzichtet, denn eine quantitative Auswertung dürfte nur unter Beachtung weiterer Einflüsse möglich sein. Trotz dieser schwerwiegenden Bedenken gegen einen derartigen Zusammenhang ist die Analogie im Gang der Meßwerte der ^{11}B- und ^{1}H-NMR-Untersuchungen erstaunlich gut. In Abb. 15 sind $\delta^{11}B$ und δ^1H (CH_3) für einige Beispiele gegeneinander aufgetragen. Die relativ gute Linearität der Funktion läßt die Vermutung, daß auf δ^1H ähnliche Faktoren einwirken wie auf $\delta^{11}B$, nicht als allzu abwegig erscheinen.

Die Aufteilung der ^{1}H-NMR-Resultate in σ- und π-Effekte macht den Verlauf der Meßwerte verständlich. Bei der Diskussion muß man sich aber der oben angeführten einschränkenden Überlegungen bewußt bleiben, und nur unter diesem Vorbehalt soll die nachfolgende Besprechung der Effekte bei den einzelnen Verbindungsklassen verstanden sein. Gute pp-π-Wechselwirkung des Bors ist nur mit den Elementen der ersten Achterperiode zu erwarten. Tatsächlich verschieben Elemente aus anderen Perioden die (interne) chemische Verschiebung entgegengesetzt (vgl. S. 76), d.h. es gilt z.B. $\delta(Me_2B\text{-}SR) < \delta(BMe_3) < \delta(Me_2B\text{-}OR)$ oder $\delta(Me_2BCl) < \delta(BMe_3) < \delta(Me_2BF)$. In der Reihe BR_3, R_2BX, RBX_2 (X = NR_2, OR, F) verändert sich δCH_3 bzw. $\Delta\delta(C_2H_5)$ am stärksten beim Übergang von BR_3 nach R_2BX. Wie in der ^{11}B-NMR-Spektroskopie nimmt die Abschirmung bei den Dialkylboranen R_2BX von X = F nach X = NR_2 hin zu, und die Differenzen in den chemischen Verschiebungen sind beim Übergang von R_2BX nach RBX_2 kleiner. Bei den Alkylboranen RBX_2 versagt allerdings die Analogie zu den ^{11}B-NMR-Daten: Die Signale für die Alkylbordifluoride liegen an derselben Stelle wie die der Dialkylborfluoride. Hier dominiert der starke Elektronenzug des Fluors, und der Effekt entlang der σ-Bindung überwiegt die Auffüllung des Bor-p_z-Orbitals durch Rückbindung.

Die Werte der Verbindungen $RB(NR_2)_2$ und $RB(OR)_2$ zeigen dagegen das erwartete Absinken der Elektronegativität des Bors an, aber im Gegensatz zur ^{11}B-Messung liegt das Signal von $RB(OR)_2$ niedriger als das für $RB(NR_2)_2$. Die ^{1}H-NMR-Spektren sprechen also auf π-Effekte weniger an als die ^{11}B-NMR-Spektren. Das bedeutet, daß die am B-Atom "sichtbare" Elektronenabsättigung in der π-Bindungssphäre sich nicht vollständig auf die B-C-σ-Bindung und darüberhinaus die C-H-Bindung auswirkt, sondern daß diese weiterhin die σ-Bindungseffekte der Substituenten spüren.

Die Werte für die Tetraalkyldiborylamine und Tetraalkyldiboroxide finden sich an der erwarteten Stelle, angesichts der Tatsache, daß die π-Donor-Atome hier durch zwei Boratome beansprucht werden. Auffällig ist wieder, daß das Sauerstoffatom zwei Boratome wesentlich besser absättigen kann als das Stickstoffatom.

Der Einfluß durch die Variation der Zweitliganden (bezgl. Def. vgl. S. 45) tritt in den ^{1}H-NMR-Spektren nicht so deutlich in Erscheinung wie in den ^{11}B-NMR-Spektren. Der Übergang OMe $\longrightarrow$ OBu^t oder OMe $\longrightarrow$ OH bewirkt nur unwesentliche Veränderungen von δCH_3 und $\Delta\delta(C_2H_5)$. Gleiches gilt für die Reihe

R_2B-NMe_2, R_2B-NHMe und R_2B-NH_2. Nur die Werte für $RB(NHMe)_2$ liegen deutlich über jenen von $RB(NMe_2)_2$. Zur Erklärung bietet sich wieder der mit dem sterischen Effekt verbundene π-Bindungs-Effekt an, der nur für $RB(NHMe)_2$ ein völlig ebenes $CB(NHC)_2$-Gerüst zuläßt.
Die Werte für $MeB(NMe_2)F$ und MeB(OMe)F liegen nahe bei den Werten für $MeB(NMe_2)_2$ und $MeB(OMe)_2$. Das läßt sich damit deuten, daß die Rückkoordination in das Bor-p_z-Orbital durch einen elektronenziehenden Substituenten noch gesteigert wird, ein Befund, der durch die hohe BN-Frequenz im IR-Spektrum des $MeB(NMe_2)F$ gestützt wird (vgl. S. 7).
Der Vergleich des Dimethylborazids mit den Dimethylboramiden zeigt wiederum die wesentlich schwächere Rückbindungskraft der Azid-Gruppe im Vergleich zur Aminogruppe. Die Werte für die Dibor-Verbindungen $R_2B_2(NMe_2)_2$ entsprechen geringeren Elektronegativitäten des Bors als in den Dialkylboraminen. Die Effekte sind aber klein und lassen nicht auf eine Erhöhung der Elektronendichte am Bor durch eine Konjugationswechselwirkung über die zwei Boratome hinweg schließen.
Die geringste Bor-Elektronegativität zeigen die Verbindungen des vierbindigen Bors, aber regelmäßige Verschiebungen mit der Variation der Liganden treten hier ebensowenig auf wie in der ^{11}B-NMR-Spektroskopie. Das Boratom in den Tetraalkyloboraten hat die Minimalwerte in der NMR-Elektronegativitätsskala der Borverbindungen.

6. Zum Ringstrom der Borazole

Die ^{1}H-NMR-Spektren der Borazole zeigen am Bor und am Stickstoff zu niedrigem Feld verschobene Methylsignale, wenn man sie mit denen der Aminoborane vergleicht. Das läßt auf einen Ringstrom schließen, dessen Größe im Folgenden abgeschätzt sei. (Tabelle 16 S. 64.)

Das Methylsignal des Hexamethylbenzols (vgl. Tab. 16) ist gegenüber dem der an einem (auch konjugierten) Olefin stehenden CH_3-Gruppe um -0,5 ppm durch den Ringstrom verschoben. Ein kettenförmiges Aminoboran, das mit einem Borazol verglichen werden könnte, gibt es noch nicht. Deshalb kann zum Vergleich nur ein Durchschnitt der an den Aminoboranen mit der Struktur $\rangle$B-NMe-B$\langle$, $Me_2B \leftrightharpoons NMe_2$ und $\rangle$N-BMe-N$\langle$ gewonnenen Werte herangezogen werden. Dieser Durchschnitt (vgl. Tab. 16) beträgt für B-Me -0,31 ppm und für N-Me -2,76 ppm.

Tabelle 16 δCH_3-Werte von C-Me, B-Me und N-Me-Gruppen (in ppm bezügl. i. TMs, in CCl_4)

Verbindung	δ C-Me	δ N-Me	δ B-Me
C_6Me_6	-2,13		
$Me(R)C=CR_2$	$-1,65\pm0,03$ [84]		
$(MeB-NMe)_3$		-2,86	-0,45
$MeB(NMe_2)_2$		-2,65	-0,12
Me_2B-NMe_2		-2,75	-0,25
$(Me_2B)_2NMe$		-2,87	-0,57

Es ergeben sich also im Vergleich zu diesen Werten sowohl für die B- als auch für die N-Methylgruppe im Hexamethylborazol Verschiebungen von etwa -0,1 ppm. Die Ursache dieser Verschiebungen könnte der Borazol-Ringstrom sein, dessen Effekt demnach ein Fünftel dessen des Benzol-Ringstromes beträgt, und der darum nicht in Berechnungen [87] vernachlässigt werden dürfte. Eine Erhärtung dieses Befundes müßte sich aus Messungen der Signalverschiebungen ergeben, die in Borazolen gelöste Verbindungen erfahren.

Analoge Überlegungen ergeben auch für das B-Trimethylboroxol einen Ringstrom, der kleiner als der in Borazolen ist.

III. NMR-Spektren von Substituenten der Boranderivate aus der ersten Achterperiode

Ebenso wie die NMR-Spektren des Bors oder von Alkylborgruppen die Wechselwirkung mit den borständigen Atomen N, O und F wiederspiegeln, so sollten auch die NMR-Spektren dieser Atome oder davon sich ableitender Gruppen auf die diskutierten Effekte ansprechen. Stickstoff und Sauerstoff sind einer bequemen NMR-Messung nicht zugänglich, weil für den ^{14}N-Kern die relative Empfindlichkeit zu gering ist und ^{16}O keinen Kernspin besitzt. Man ist bei Stickstoff und Sauerstoff auf die ^{1}H-NMR-Spektren ihrer Alkylsubstituenten angewiesen, die, da nicht direkt an das Boratom gebunden, weniger empfindliche Meßsonden sein werden. Hingegen sind ^{19}F-NMR-Daten gut zu erhalten.

1. ^{19}F-NMR-Messungen

Die Tabelle 17 gibt chemische Verschiebungen $\delta^{19}F$ für einen repräsentativen Querschnitt von Fluorboranen an. Der sehr gute Zusammenhang zwischen dem Ionencharakter des Fluors und seiner chemischen Verschiebung, dergestalt, daß das Signal des Fluorid-Ions am höchsten und das des Fluor-Moleküls am tiefsten liegt, ist gut bekannt [62]. Für die Fluorborane bedeutet dies, daß diejenigen bei höchstem Feld absorbieren, in denen das Fluor am wenigsten zum Elektronenhaushalt des Bors beiträgt, und diejenigen am tiefsten, in denen die B-F-π-Wechselwirkung am stärksten beansprucht wird.

Die Daten der Tabelle 17 bestätigen diese Vorhersage und damit die Ergebnisse anderer Meßmethoden. In den vierbindigen B-F-Verbindungen ist keine π-Wechselwirkung möglich, das Fluor erfährt wegen der negativen Formalladung eine Negativierung in Richtung eines Fluorid-Ions. Die ^{19}F-NMR-Signale liegen deshalb bei höchstem Feld. Daß die chemischen Verschiebungen bei verschiedenen Verbindungen (mit einer Ausnahme) alle bei etwa 160 ppm liegen, könnte zu der aber wahrscheinlich irrigen Vermutung führen, daß die B-F-Bindungsverhältnisse in ihnen gleich sind. Auf einen ähnlichen Schluß, der aber gerechtfertigter zu sein scheint, deuten die $\delta^{19}F$-Werte bei B-F-Verbindungen mit drei π-bindungsfähigen Liganden einschließlich des B-Trifluorborazols hin. Die $\delta^{19}F$-Werte dieser Klasse liegen alle bei 130 ppm. Während die $\delta^{11}B$-Werte der gemischten B-N-F- und B-O-F-Verbindungen etwa 10 ppm überstreichen, differieren deren $\delta^{19}F$-Werte maximal um 2 ppm.

Tabelle 17 ^{19}F-NMR-Daten von einigen typischen Fluorboranen und ihren Derivaten (bezogen auf ext. $CFCl_3$)

Verbindung	$\delta^{19}F$ [ppm]	I_{BF} [Hz]	Verbindung	$\delta^{19}F$ [ppm]	I_{BF} [Hz]
1. Vierbindige Borverbindungen			2. Dreibindige Borverbindungen		
$NaBF_4$	153	5	BF_3	128 [100]	10 [100]
$BF_3 \cdot OEt_2$	152	-	F_2BH	66 [59]	84 [59]
$BF_3 \cdot NMe_3$	163	-	$F_2B\text{-}OEt$	134	-
$EtBF_2 \cdot NMe_3$	166	65	$F_2B\text{-}NEt_2$	135	-
$Et_2BF \cdot NMe_3$	186	-	$F_2B\text{-}Me$	73	77
$(MeO\text{-}BF_2)_3$	155	-	$FB(OMe)_2$	136	-
$(Et_2N\text{-}BF_2)_2$	156	42	$FB(NMe_2)_2$	134	-
$[MeB(NMe_2)F]_2$	162	72	$FBMe_2$	21	122
			$FB(Me)OMe$	86	85
			$FB(Me)NMe_2$	104	-
			$(FB\text{-}NH)_3$	126 [61]	-

Zur Deutung dieses Befundes muß man annehmen, daß in diesen Verbindungen bei gleichbleibender B-F-Bindung die B-N- und B-O-π-Wechselwirkungen von $B(NR_2)_3$ und $B(OR)_3$ aus zunehmen und im $F_2B\text{-}OR$ bzw. $F_2B\text{-}NR_2$ ihr Maximum erreichen. Eine Stütze findet diese Auslegung in den $\delta'\pi$-Werten von Fluorboranen (vgl. S. 43).

In der Reihe BF_3, $MeBF_2$, Me_2BF fällt $\delta^{19}F$ von 128 über 73 auf 21 ppm ab. Dies würde gemäß der eingangs zitierten These beträchtlichen Zunahmen des Kovalenzanteils in der B-F-Bindung innerhalb dieser Reihen entsprechen. Die ^{11}B-NMR-Messungen ergaben jedoch (vgl. S. 43), daß der π-Bindungsanteil in diesen Verbindungen gleich bleibt. Will man diese Aussage aufrechterhalten, dann muß man annehmen, daß $\delta^{19}F$ auch auf die am Bor vorhandene Gesamt-π-Elektronendichte anspricht, etwa in dem Sinne, daß der Ladungsschwerpunkt der π-Bindung mit abnehmender Zahl von B-F-Bindungen auf das Bor

zu wandert, und damit die Abschirmung des Fluors absinkt. Unterstützt werden diese hypothetischen Betrachtungen durch Beobachtungen an der Reihe $MeBF_2$, $MeB(OMe)F$, $MeB(NMe_2)F$. Hier wird bei angenommener gleichbleibender B-F-Wechselwirkung die B-O- und noch mehr die B-N-Bindung verstärkt, so daß die π-B-F-Bindung entlastet wird, d.h. mehr ionischen Charakter, also stärkere Abschirmung erhält.
Insgesamt gesehen sind die ^{11}B- und ^{19}F-NMR-Messungen demnach weitgehend konsistent; sie unterstützen und ergänzen einander. Erwähnt sei noch, daß die $\delta^{19}F$-Werte auf Variation der Zweitliganden, also der Alkylgruppen an B, N und O nur geringfügig ansprechen.

2. ^1H-NMR-Messungen an Alkylamino-boranen

Die N- und O-Alkylgruppen sollten dieselben Aussagen liefern wie die B-Alkylgruppen, denn sie sind mit dem Zentrum der elektronischen Wechselwirkung, der B-N- bzw. B-O-Bindung durch die gleichen Einflüsse verbunden.

Die Tabellen 18 und 19 geben einige Daten über (interne) chemische Verschiebungen des $N-CH_3$- und $N-C_2H_5$-Signals von Aminoboranen mit Substituenten aus der ersten Achterperiode des Periodensystems. Die Tendenzen seien am Beispiel der N-Methyl-Verbindungen besprochen.
Unter der Annahme, daß jeder Zunahme der B-Methyl-Abschirmung bei analogen Übergängen eine Abnahme der N-Methyl-Abschirmung entsprechen sollte, ergeben sich verblüffende Übereinstimmungen. Die Übergänge $BMe_3 \longrightarrow Me_2B-NR_2$ und $NMe_3 \longrightarrow R_2B-NMe_2$ sind vergleichbar groß (0,5 und 0,7 ppm). Die Übergänge $Me_2B-NR_2 \longrightarrow MeB(NR_2)_2$ und $Me_2N-BR_2 \longrightarrow MeN(BR_2)_2$ sind sogar gleich (0,1 ppm), und beim Übergang $Me_2B-NMe_2 \longrightarrow MeB(NMe_2)_2$ verändern sich B-Me und N-Me-Signal in Richtung und Größe fast gleich (+0,1 ppm). Dies könnte als starke Stütze dafür gewertet werden, daß die chemischen Verschiebungen von Bor- und Stickstoff-Alkyl-Gruppen vorwiegend die π-Wechselwirkungen zwischen beiden Elementen repräsentieren.
Ausnahmen von dieser Übereinstimmung sind die Übergänge $(Me_2B)_3N \longrightarrow (Me_2B)_2NMe \longrightarrow Me_2B-NMe_2$ im Vergleich zu den wesentlich kleineren Veränderungen der chemischen Verschiebung bei $(Me_2N)_3B \longrightarrow (Me_2N)_2BMe \longrightarrow Me_2N-BMe_2$.

Tabelle 18 $\delta N\text{-}CH_3$-Werte von Methylamino-boranen (CCl_4, i. TMS)

Verbindung	$\delta N\text{-}CH_3$ [ppm]
Me_2NH	-2,20
Me_3N	-1,99
$B(NMe_2)_3$	-2,50
$FB(NMe_2)_2$	-2,60
$MeOB(NMe_2)_2$	-2,53
$MeB(NMe_2)_2$	-2,65
$F_2B\text{-}NMe_2$	-2,53
$(MeO)_2B\text{-}NMe_2$	-2,53
$Me_2B\text{-}NMe_2$	-2,75
$MeB(F)NMe_2$	-2,62 x)
$MeB(OMe)NMe_2$	-2,57 x)
$(Me_2B)_2NMe$	-2,87
$[F_2B\text{-}NMe_2]_2$	-2,39
$[MeB(F)NMe_2]_2$	-2,22
$BMe_3{\cdot}NMe_3$	-2,38

Tabelle 19 $\Delta\delta(N\text{-}C_2H_5)$-Werte von Äthylamino-boranen (in CCl_4)

Verbindung	$\Delta\delta(N\text{-}C_2H_5)$ [ppm]
Et_2NH	1,53
Et_3N	1,49
$B(NEt_2)_3$	1,85
$HB(NEt_2)_2$	1,90
$FB(NEt_2)_2$	1,87
$MeB(NEt_2)_2$	1,90
$F_2B\text{-}NEt_2$	1,88
$Me_2B\text{-}NEt_2$	2,02
$[F_2B\text{-}NEt_2]_2$	1,85

x) Zentrum von 2 Signalen

In den Verbindungen mit 3 π-bindenden Substituenten am Bor variiert $\delta N\text{-}CH_3$ nur wenig; entsprechend den bisher gewonnenen Beobachtungen wird die B-N-π-Bindung durch die elektronegativeren Bor-Liganden etwas verstärkt. Das Maximum der Beanspruchung am N-Atom liegt erwartungsgemäß im Diborylamin $(Me_2B)_2NMe$.

Erstaunlich ist die Tatsache, daß die $N\text{-}CH_3$-Signale in vierbindigen Borverbindungen eine bessere Abschirmung zeigen als in den dreibindigen. Falls nicht andere Effekte (z.B. der Anisotropie) hier Einfluß haben, muß angenommen werden, daß die π-Bindung (z.B. im $F_2B\text{-}NMe_2$) mehr Elektronendichte

vom Stickstoff an das Boratom abführt als eine vierte σ-Bindung (im $[F_2B\text{-}NMe_2]_2$). Diese Erscheinung zeigt sich auch in den Diäthylamino-boranen, deren interne chemische Verschiebungen $\Delta\delta(N\text{-}C_2H_5)$ in jeder Hinsicht den $\delta N\text{-}CH_3$-Werten der Dimethylamino-borane parallel laufen.

3. ^{1}H-NMR-Messungen an Methoxy-boranen

Wie Tabelle 20 zeigt, erlauben die ^{1}H-NMR-Spektren der Methoxyborane ähnliche Aussagen wie die der Dimethylamino-borane. Insbesondere sind die Übergänge $BMe_3 \longrightarrow Me_2B\text{-}OR$ und $OMe_2 \longrightarrow MeO\text{-}BR_2$ sowie $R_2B\text{-}OMe \longrightarrow RB(OMe)_2$ und $Me_2B\text{-}OR \longrightarrow MeB(OR)_2$ gleichartig, und die $\delta O\text{-}CH_3$-Werte für Bor-Verbindungen mit 3 π-bindenden Liganden ähnlich.

Zum gleichen Ergebnis wie die ^{11}B-NMR-Daten führt die Beobachtung, daß der Übergang $B(OMe)_3 \longrightarrow R_2B\text{-}OMe$ einen kleineren Sprung der chemischen Verschiebung ergibt als der Übergang $B(NMe_2)_3 \longrightarrow R_2B\text{-}NMe_2$. Das bedeutet (vgl. S. 43), daß die B-O-π-Bindung weniger variabel ist als die B-N-π-Bindung. Das erkennt man auch an dem nahezu gleichen $\delta O\text{-}CH_3$-Wert für die Verbindungen $MeB(OMe)_2$, $MeB(NMe_2)OMe$ und MeB(F)OMe.

Tabelle 20 Chemische Verschiebungen $\delta O\text{-}CH_3$ in Methoxyboranen (verdünnte Lösung in CCl_4, i. TMS)

Verbindung	$\delta O\text{-}CH_3$ [ppm]	Verbindung	$\delta O\text{-}CH_3$ [ppm]
MeOH	-3,37	$F_2B\text{-}OMe$	-3,50
Me_2O	-3,22	$(Me_2N)_2B\text{-}OMe$	-3,50
$B(OMe)_3$	-3,44	$Me_2B\text{-}OMe$	-3,63
$FB(OMe)_2$	-3,52	MeB(F)OMe	-3,54
$Me_2NB(OMe)_2$	-3,50	$MeB(NMe_2)OMe$	-3,50
$MeB(OMe)_2$	-3,50		

IV. NMR-Messungen an Bor-Verbindungen mit Substituenten aus höheren Perioden

1. Einleitung

Die restlichen Hauptgruppen-Elemente unterscheiden sich von denen der ersten Achterperiode dadurch, daß sie zur pp-π-Doppelbindungsbildung wenig geeignet sind, dafür jedoch über besetzbare d-Orbitale verfügen. Dadurch wird ihre Chemie wesentlich vielfältiger und theoretisch schwerer durchdringbar.

Eine Theorie der kernmagnetischen Resonanz eines dieser Elemente, z.B. des Phosphors steckt noch in den Anfängen und ist noch wenig entwickelt [101]. Auch ihr Einfluß auf die NMR-Spektren anderer Elemente ist theoretisch noch nicht untersucht.
Wendet man die oben abgeleiteten empirischen Formeln (69) bis (72) für die ^{11}B-Kernresonanz etwa auf Mercaptoborane oder Chlorborane an, so erhält man Widersprüchliches über δ_N und δ_π , und diese Werte zusammen mit ^{1}H- und ^{19}F-Daten geben keine in sich konsistenten Schlüsse. Das bedeutet, daß in Gl. (69) mindestens eine weitere Größe eingeführt werden muß, die die zusätzlichen Einflüsse durch die schwereren Hauptgruppen-Elemente wiedergibt. Noch komplizierter dürften die Verhältnisse bei Nebengruppen-Verbindungen des Bors sein [102].

SPIESECKE und SCHNEIDER [67] untersuchten die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren von einigen Alkylverbindungen der Halogenide und des Schwefels. Ihre Untersuchungen lieferten die bisher beste Beschreibung des "Nachbargruppen-Anisotropie-Effektes". Dieser Effekt tritt bei allen Elementen auf, die relativ niedrig liegende elektronische Anregungszustände besitzen [66]. Diese bewirken in ihren Verbindungen eine Anisotropie der paramagnetischen Suszeptibilität. Das bedeutet, daß in diesen Verbindungen ein äußeres Magnetfeld an verschiedenen Stellen stark wirkt. Es hängt dann von der Stellung des Moleküls im Magnetfeld und von der Stellung der Atome im Molekül zueinander ab, ob das äußere Magnetfeld verstärkt oder abgeschwächt wird. Die geometrischen Überlegungen von SPIESECKE und SCHNEIDER [67] ergaben nun, daß dieser Effekt im allgemeinen die NMR-Signale der direkt gebundenen Atome positiv, diejenigen der entfernter liegenden Atome negativ verschiebt. Weil der Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt bei N, O und F mit der Elektronegativität zunimmt, bei F, Cl, Br und J dagegen abnimmt, läßt sich für die NMR-Elektronegativität und die chemische Verschiebung keine einfache Formel, wie z.B. (73) aufstellen, die für alle Substituenten X gilt. Solange also quantitative Angaben über die Nachbargruppen-Anisotropie fehlen, muß man sich auf den Vergleich verwandter Substanzreihen beschränken. Daß noch weitere Effekte durch die Elemente der höheren Perioden die NMR-Spektren beeinflussen (z.B. Änderungen der Hybridisierung und der Bindungsabstände), ist möglich, wurde aber bisher nicht ausführlich untersucht [82]. Wie im Folgenden gezeigt,

ermöglicht der Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt eine weitgehende Ordnung des bisher angesammelten Materials im Bereich entsprechender Boran-Derivate.

2. ^{11}B-NMR-Messungen

Tabelle 21 enthält die NMR-Daten von Boran-Derivaten mit Elementen aus höheren Perioden. Bei den vierbindigen Borverbindungen wurde nur ein ausgewählter Teil, bei den dreibindigen alle vermessenen Derivate angegeben. Abb. 16 zeigt die Veränderungen von δ^{11}B bei Variation des Halogens in einigen typischen Verbindungsreihen. Die Abb. 17 und 18 geben die Übergänge von BX_3 über BX_2Y und BXY_2 zu verschiedenen BY_3 ausgehend von X = Cl und SMe wieder.

Tabelle 21 δ^{11}B von Boran-Derivaten mit Substituenten aus höheren Perioden der Hauptgruppenelemente

Verbindung	δ^{11}B [ppm]	Verbindung	δ^{11}B [ppm]
1. Verbindungen mit Elementen aus der 7. Hauptgruppe		$[Cl_2B\text{-}NMe_2]_2$ b)	-10,4
		$[Br_2B\text{-}NMe_2]_2$ b)	-6,1
a. vierbindige Borverbindungen		$[MeB(NMe_2)Cl]_2$ b)	-10,1
		$[MeB(NMe_2)Br]_2$ b)	-10,5
$(CPh_4)\,BCl_4$ a)	-4,5 [103]		
$(CPh_4)\,BBr_4$ a)	+23,9 [103]	b. Borhalogenide	
$(CPh_4)\,BJ_4$ a)	+112,2 [103]	BF_2Cl e)	-22,2 [51]
$BCl_3 \cdot NMe_3$ b)	-10,2	$BFCl_2$ f)	-33,4 [51]
$BBr_3 \cdot NMe_3$ b)	+3,1	BCl_3	-46,5
$BJ_3 \cdot NMe_3$ b)	+54,4	BCl_2Br	-45,4
$BCl_3 \cdot$Pyridin c)	-9,0 [50]	$BClBr_2$	-42,8
$BBr_3 \cdot$Pyridin c)	+6,2 [50]	BBr_3	-39,4
$BJ_3 \cdot$Pyridin c)	+60±5 [50]	BBr_2J	-26,0
$BCl_3 \cdot OEt_2$ d)	-10,5 [50]	$BBrJ_2$	-10,8
$BBr_3 \cdot OEt_2$ d)	+6,1 [50]	BJ_3	+7,1
$EtBCl_2 \cdot NMe_3$ b)	-12,4	c. Alkoxyborhalogenide	
$Et_2BCl \cdot NMe_3$ b)	-11,7	$Cl_2B\text{-}OMe$	-31,9

Fortsetzung Tabelle 12

Verbindung	$\delta^{11}B$ [ppm]
$ClB(OMe)_2$	-23,7
$BrB(OEt)_2$	-18,5 [50]
d. Aminoborhalogenide	
$Cl_2B\text{-}NMe_2$	-30,8
$Br_2B\text{-}NMe_2$	-25,7
$J_2B\text{-}NMe_2$	-4,9
$ClB(NMe_2)_2$	-27,9
$BrB(NMe_2)_2$	-27,6
$JB(NMe_2)_2$	-25,0
$ClB(NMe_2)OMe$	-24,9
e. Alkylborhalogenide	
Cl_2BMe	-62,2
Cl_2BEt	-63,4
Cl_2BPh	-54,8
Br_2BMe	-62,5
J_2BMe	-50,5
$ClBMe_2$	-77,0
$ClBEt_2$	-78,0
$ClBPh_2$	-61,0
$BrBMe_2$	-78,8
$BrBEt_2$	-81,4
$JBMe_2$	-79,1
$MeB(OMe)Cl$	-41,4
$EtB(OMe)Cl$	-42,0
$MeB(NMe_2)Cl$	-38,5
$EtB(NMe_2)Cl$	-39,3
$MeB(NMe_2)Br$	-37,8
f. Sonstige Borhalogenide	
$(ClB\text{-}NH)_3$ g)	-30,3
$(ClB\text{-}NMe)_3$ g)	-31,2
$(BrB\text{-}NH)_3$ g)	-28,6
$B_2(NMe_2)_2Cl_2$	-37,5
2. Verbindungen mit Elementen aus der 6. Hauptgruppe	
$B(SMe)_3$	-60,3
$B(SBu)_3$	-66,1 [104]
$B(SPh)_3$	-62,6 [105]
$ClB(SMe)_2$	-58,6
$MeOB(SMe)_2$	-45,8
$Me_2NB(SMe)_2$	-43,4
$MeB(SMe)_2$	-66,3
$Cl_2B\text{-}SMe$	-51,8
$(MeO)_2B\text{-}SMe$	-30,3
$(Me_2N)_2B\text{-}SMe$	-34,6
$(Me_2N)_2B\text{-}SPh$	-27,4
$Me_2B\text{-}SMe$	-73,6
$MeB(OMe)SMe$	-48,5
$MeB(NMe_2)SMe$	-43,6
$(MeSB\text{-}NH)_3$	-36,1
$(Me_2NB\text{-}S)_3$ g)	-38,4
3. Verbindungen mit Elementen aus der 5. Hauptgruppe	
$(Et_2P)_2B\text{-}NEt_2$	-51,3
$Et_2P\text{-}B(NMe_2)_2$	-35,9
$Cl_2P\text{-}B(NMe_2)_2$	-19,3 [72]
4. Verbindungen mit Elementen aus der 4. Hauptgruppe	
$Me_3Si\text{-}B(NMe_2)_2$	-36,1
$F_3Si\text{-}SiF_2\text{-}BF_2$	-23,4 [106]
$Me_3Sn\text{-}B(NMe_2)_2$ h)	-39,0

a) in Methylenchlorid, b) in Chloroform, c) in Pyridin, d) in Äther, e) I_{BF} = 34 Hz, f) I_{BF} = 74 Hz, g) in Benzol, h) I_{BSn} = 940±5 Hz.

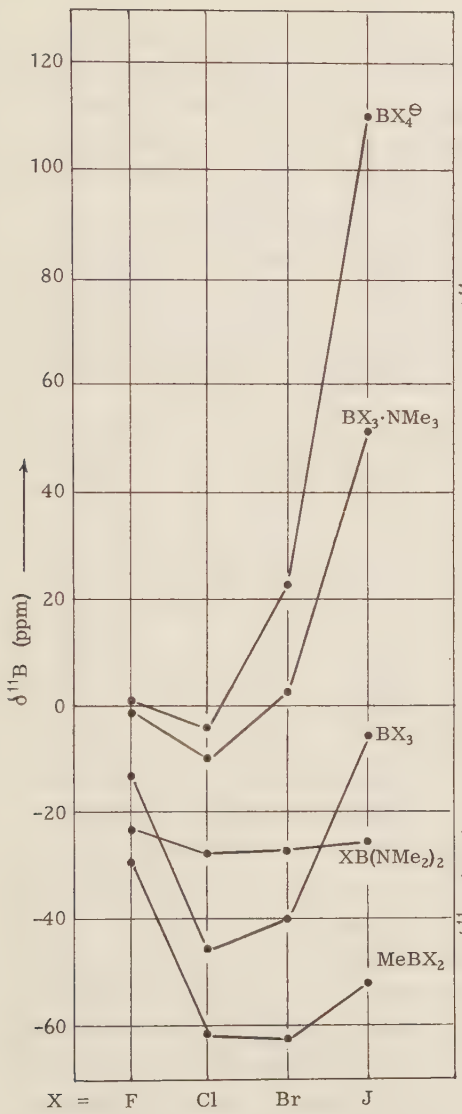


Abb. 16

Veränderungen von $\delta^{11}B$ in Halogenboranen bei Variation des Halogens.

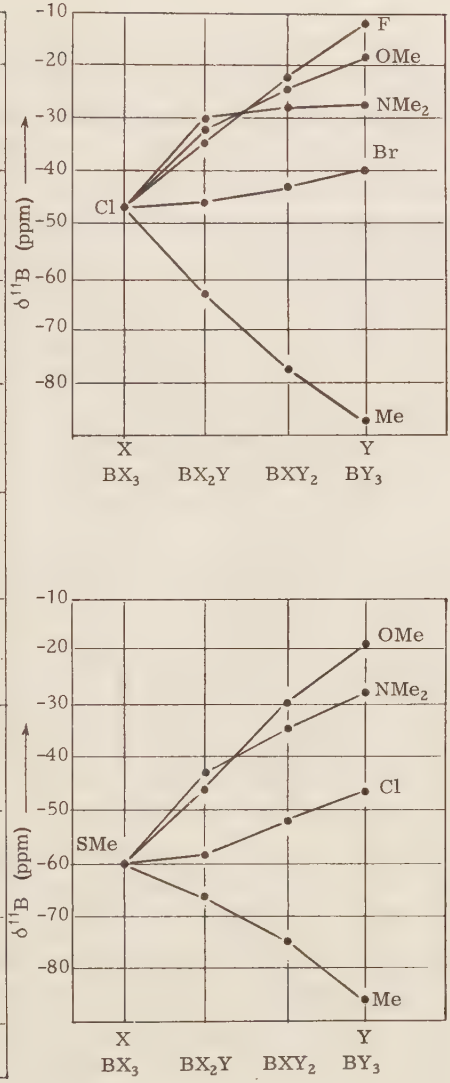


Abb. 17 und 18

Variation von $\delta^{11}B$ in Halogen- und Mercaptoboranen beim Übergang von BX_3 nach BY_3. X und Y sind bei BX_3 und BY_3 angegeben.

Die Ermittlung der einzelnen δ_σ-, δ_π- und δ_N-Werte wie auf S. 38 ff. ist bei diesen Verbindungen noch nicht möglich. Das sei am Beispiel der Berechnung von δ_N aus den chemischen Verschiebungen der $BX_4^\ominus$-Ionen demonstriert. Die Anwendung von Gl. (70) liefert für das $BCl_4^\ominus$-Ion δ_σ = -6 ppm, also δ_N = + 1 ppm pro B-Cl-Bindung. Dieser Wert ist kleiner als der für Fluor, muß also falsch sein. Gl. (70) ist auf die höheren Halogenoborate nicht anwendbar, weil die Voraussetzung, daß δ_σ nur von der Elektronegativität abhängt, nicht mehr gilt. Wahrscheinlich macht der größere B-X-Abstand die Abschirmung des Bor-Atoms kleiner als sie sich aus (70) ergibt. Ähnliches gilt für den Vergleich von $BF_3 \cdot NMe_3$ mit $BCl_3 \cdot NMe_3$, wo man das Signal von $BCl_3 \cdot NMe_3$ bei höherem Feld erwarten sollte.

Ist also die absolute Größe von δ_N für die Halogene nicht zu ermitteln, so ist sein Einfluß, wie Abb. 17 zeigt, doch offensichtlich. In allen Bor-Halogen-Verbindungen sinkt $\delta^{11}B$ beim Übergang von F zu Cl. Außer bei den schwer zu beschreibenden Verhältnissen bei den vierbindigen Borverbindungen (s.o.) findet das seine Erklärung darin, daß die B-F-π-Bindung starke positive chemische Verschiebungen bewirkt. Vom Cl zum J steigt dann $\delta^{11}B$ kräftig an, und zwar um so mehr, je mehr Halogenatome das Molekül enthält. Der Unterschied zwischen $BBr_4^\ominus$ und $BJ_4^\ominus$ beträgt 88 ppm! $BJ_3 \cdot NMe_3$ und $BJ_4^\ominus$ sind die einzigen Bor-Verbindungen, die oberhalb von +50 ppm absorbieren.

Es wurde mehrfach versucht, zwischen der Lewis-Acidität der Borhalogenide und den chemischen Verschiebungen ihrer Addukte eine Beziehung zu erkennen [50, 58, 107, 108]. Die hier durchgeführten Messungen dürften jedoch zeigen, daß dies wenig sinnvoll ist. Tabelle 21, 1. gibt dazu einige weitere Beispiele von dimeren Halogenboranen und Addukten der Halogenborane.

Bei den dreibindigen Boranderivaten liegen nur über B-Cl- und B-S-Verbindungen genügend Messungen vor, um sie diskutieren zu können (vgl. Abb. 17 und 18). Die Übergänge $BMe_3 \longrightarrow B(SMe)_3$, $BMe_3 \longrightarrow BCl_3$ und $BCl_3 \longrightarrow B(SMe)_3$ verlaufen nahezu linear, ein Zeichen dafür, daß in diesen Reihen nur geringe π-Bindungseffekte wirken. Das bedeutet, daß in diesen Reihen der paramagnetische Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt ausschlaggebend ist, denn die Elektronegativität der Substituenten verläuft entgegengesetzt zur chemischen Verschiebung. Wenn es also gelänge, für die zweite Achterperiode des Periodensystems eine (71) entsprechende Formel für δ_σ zu entwickeln, müßte man mit ihr und den chemischen Verschiebungen δ_N für diese Verbindungen angeben können.

Die chemischen Verschiebungen der B-Cl- und B-S-Verbindungen mit Y = NMe_2, OMe und F zeigen dagegen den typischen Gang, den π-Bindungseffekte hervorrufen. Der erste Schritt von BX_3 zu BX_2Y bringt die größte Veränderung von $\delta^{11}B$ mit sich, und wegen der verschieden stark zunehmenden B-N-, B-O- und B-F-Rückbindungen überschneiden sich alle Linien zwischen BX_2Y und BXY_2. Die nachgewiesene π-Bindung des Borchlorids [52] tritt also gegenüber der B-N-, B-O- oder B-F-π-Bindung praktisch nicht in Erscheinung.

Von den sonstigen Bor-Hauptgruppen-Verbindungen ist nur ein Vergleich von Bis(dimethylamino)-verbindungen $(Me_2N)_2BX$ möglich (X = SiR_3, PR_2, SR, Cl). Ihre $\delta^{11}B$-Werte sind alle sehr ähnlich und verlaufen entgegengesetzt zur Elektronegativität von X. Das bedeutet wiederum, daß der Nachbargruppen-Anisotropieeffekt überwiegt, der vom Si zum Cl hin stark zunimmt.

3. ^{19}F-NMR-Messungen

Tabelle 22 enthält die weitgehend der Literatur entnommenen $\delta^{19}F$-Werte für Fluor-Halogenborane.

Tabelle 22 Chemische Verschiebungen $\delta^{19}F$ in einigen Fluor-halogen-boranen

Verbindung	$\delta^{19}F$ [ppm]	I_{BF} [Hz]
BF_2Cl	77 [109]	34
BF_2Br	60 [109]	56
$BFCl_2$	29 [109]	74
$BFBr_2$	-1 [109]	108
EtBFCl	29 [23]	nicht angegeben
$BFCl_2 \cdot HNEt_2$	120	-

Das Fluor ist in diesen Verbindungen vom Cl bzw. Br durch zwei Bindungen getrennt. Man erkennt in allen Fällen eine im Vergleich zur entsprechenden Fluor-Verbindung stark negative chemische Verschiebung. Für den durch zwei Bindungen getrennten Kern (hier ^{19}F) bewirkt der Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt also bereits eine Herabsetzung des δ-Wertes im Gegensatz zu dem durch eine Bindung getrennten Bor-Kern, für den in allen Fällen positive

chemische Verschiebungen beobachtet werden. Daß π-Bindungs-Effekte auf die chemischen Verschiebungen des Fluors hier weniger Einfluß haben, zeigt der Vergleich von Br_2BF und Me_2BF ($\delta^{19}F$ = 21 ppm). Obwohl im Me_2BF die Gesamt-π-Bindung wesentlich geringer sein dürfte als im Br_2BF, liegt das Signal des letzteren um 22 ppm bei niedrigerem Feld.

4. ^{1}H-NMR-Messungen an Alkylborverbindungen mit Substituenten aus höheren Hauptgruppen

Die bisher gewonnenen Meßergebnisse an dieser Substanzklasse sind in Tabelle 23 aufgeführt.

Tabelle 23 Chemische Verschiebungen δ B-CH_3 und $\Delta\delta$ (B-C_2H_5) in Methyl- und Äthylbor-Hauptgruppenverbindungen

Verbindung	δ B-CH_3 ppm	Verbindung	δ B-CH_3 ppm
Me_2B-SMe	-0,78	MeB(OMe)Cl	-0,65
Me_2BCl	-1,00	$MeB(NMe_2)Cl$	-0,59
Me_2BBr	-1,14	$[MeB(NMe_2)Cl]_2$	-0,31
Me_2BJ	-1,34	$MeB(NMe_2)Br$	-0,74
$MeB(SMe)_2$	-0,86	$[MeB(NMe_2)Br]_2$	-0,61
$MeBCl_2$	-1,21	$MeB(NMe_2)SMe$	-0,48
$MeBBr_2$	-1,42	MeB(OMe)SMe	-0,50
$MeBJ_2$	-1,66		

Verbindung	$\Delta\delta$ (B-C_2H_5) [ppm]	Verbindung	$\Delta\delta$ (B-C_2H_5) [ppm]
Et_2BCl	0,33	EtB(OMe)Cl	$\pm$0
$Et_2BCl{\cdot}NMe_3$	-0,29	$EtB(NMe_2)Cl$	$\pm$0
$EtBCl_2$	0,41	$[EtB(NMe_2)Cl]_2$	-0,13
$EtBCl_2{\cdot}NMe_3$	-0,26	$EtB(NPr^i_2)Cl$	-0,02

Das H-Atom in einer Bor-Methyl-Verbindung ist vom Halogen- oder Schwefelatom durch drei Bindungen getrennt. Gemäß den Voraussagen von SPIESECKE und SCHNEIDER [67] tritt dadurch eine negative Verschiebung in der ^{1}H-Kernresonanz auf. Alle Signale der Verbindungen MeB(X)-Y liegen bei niedrigerem Feld als die der Verbindungen Me_2BY (Y = Substituent aus höherer Hauptgruppe); und in den analogen Bor-Äthyl-Verbindungen sind die internen chemischen Verschiebungen jeweils positiver. Der Effekt nimmt mit zunehmender Zahl der Y-Atome zu.

Während also der wahrscheinlich auch vorhandene π-Bindungseffekt in der B-Hal- oder B-S-Bindung eine positive Verschiebung bewirken würde, tritt nur der wesentlich stärkere Nachbargruppen-Anisotropieeffekt in Erscheinung in Form eines negativen Beitrages zu δB-CH_3. Das Methylbordijodid hat die am stärksten zu niederem Feld verschobene ^{1}H-Resonanz aller Bor-Verbindungen [x].

Während bei den vierbindigen Bor-Verbindungen wie z.B. $Et_2BCl{\cdot}NMe_3$ die $\Delta\delta$(B-C_2H_5)-Werte der Äthylgruppen normal liegen, findet man die δB-CH_3-Werte, z.B. des $[MeB(NMe_2)Cl]_2$, mitten im Bereich der dreibindigen Bor-Methyl-Verbindungen. Auch hier zeigen die vierbindigen Borverbindungen also keine Regelmäßigkeiten in ihrem NMR-spektroskopischen Verhalten (vgl. S.47 , 74).

5. ^{1}H-NMR-Messungen an Trimethylamin-boranen und Dimethylaminoboranen

Bei diesen Verbindungen, in denen das untersuchte H-Atom und der Hauptgruppenligand Y durch vier Bindungen voneinander getrennt sind, treten auch jeweils negative chemische Verschiebungen auf. Tabelle 24 stellt einige Vertreter zusammen.
Man erkennt, daß in den angegebenen Reihen der Sprung in δN-CH_3 immer von Y = F nach Y = Cl am größten ist. Das liegt daran, daß das Fluor durch die π-Bindung noch einen positiven Beitrag zu δN-CH_3 liefert, während der Beitrag des Cl schon vorwiegend negativ ist. Die Reihe Cl-Br-J verläuft dann einigermaßen linear.

---

x) Gemäß Gl. (76) würde sich damit eine Elektronegativität von 2,85 für das Bor errechnen, die natürlich unsinnig ist. Mit Gl. (75) dagegen errechnet sie sich zu 2,39, was auf diesem Umweg beweist, daß Gl. (75) nur beim Vorliegen starker Nachbargruppen-Anisotropieeffekte gültig sein kann.

Tabelle 24 Chemische Verschiebungen δN-CH_3 in einigen Trimethylaminboranen und Dimethylaminoboranen Me_2N-BXY

Verbindung	δN-CH_3 [ppm]	Bemerkungen [109a]
$BF_3 \cdot NMe_3$	-2,70	I_{BNCH} = 1,5 Hz
$BCl_3 \cdot NMe_3$	-3,05	I_{BNCH} = 2,5 Hz
$BBr_3 \cdot NMe_3$	-3,20	I_{BNCH} = 2,7 Hz
$BJ_3 \cdot NMe_3$	-3,34	I_{BNCH} = 3,4 Hz
$(F_2B\text{-}NMe_2)_2$	-2,39	Halbwertsbreite 10 Hz
$(Cl_2B\text{-}NMe_2)_2$	-2,76	I_{BNCH} = 3,1 Hz
$(Br_2B\text{-}NMe_2)_2$	-2,94	I_{BNCH} = 3,3 Hz
$F_2B\text{-}NMe_2$	-2,53	
$Cl_2B\text{-}NMe_2$	-2,93	
$Br_2B\text{-}NMe_2$	-3,04	
$J_2B\text{-}NMe_2$	-3,21	
$(MeS)_2B\text{-}NMe_2$	-2,90	
$MeB(F)NMe_2$	-2,62	jeweils zwei Signale bedingt durch zwei magnetisch ungleiche N-CH_3-Gruppen als Folge gehinderter Rotation um die B-N-Bindung
$MeB(Cl)NMe_2$	-2,87	
$MeB(Br)NMe_2$	-2,91	
$MeB(SMe)NMe_2$	-2,75	

Die Einzelschritte von δN-CH_3 in der Reihe $B(NMe_2)_3 \longrightarrow XB(NMe_2)_2 \longrightarrow X_2B\text{-}NMe_2$ sind jeweils größer als in der Reihe $B(NMe_2)_3 \longrightarrow RB(NMe_2)_2 \longrightarrow R_2B\text{-}NMe_2$, denn während in der zweiten Reihe nur die Variation des π-Effektes wiedergegeben wird, kommt in der ersten der Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt, der in der gleichen Richtung wirkt, dazu.

Insgesamt ergibt sich, daß bei den Borverbindungen mit Liganden aus höheren Perioden der paramagnetische Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt alle ande-

ren Effekte überwiegt. Dieser Effekt konnte bisher nicht quantitativ erfaßt werden und verhindert so ein volles Verständnis der diskutierten NMR-Daten. Qualitativ läßt sich aber feststellen, daß er in der Reihenfolge SMe < Cl < Br < J zunimmt. Er verschiebt die ^{11}B-NMR-Signale positiv, alle anderen NMR-Signale von Zweitliganden negativ.

V. Zur Struktur von Tetraalkyldiboroxiden $R_2B-O-BR_2$ und Tetraalkyldiborylaminen $R_2B-NR'-BR_2$

1. Einleitung

Durch IR- und RAMAN-spektroskopische Studien an Borverbindungen wurde die Planarität der Gerüstatome X_2B-NC_2 [70], $XB(NC_2)_2$ [73] und $XB(OC)_2$ [110] nachgewiesen. Sie findet ihre Deutung darin, daß die pp-π-Wechselwirkung zwischen Bor- und Stickstoff- bzw. Sauerstoff-Atom durch sp^2-Hybridisierungen eine Einebnung des π-Elektronensystems und seiner Liganden erzwingt. Hieraus folgt, daß auch das Gerüstsystem der Diborylamine $(C_2B)_2NX$ planar sein muß. Analoges könnte für die Tetraalkyldiboroxide $(C_2B)_2O$ gelten, jedoch erlauben die zwei freien Sauerstoff-Elektronenpaare eine weitere Möglichkeit: Bei sp-Hybridisierung am Sauerstoff betrüge der Valenzwinkel am Sauerstoff 180^0 und die beiden R_2B-Gruppen lägen in zwei senkrecht zueinander stehenden Ebenen. Die Struktur wäre Allen-analog mit D_{2d}-Symmetrie.
Mit Hilfe von spektroskopischen Studien wurde versucht, Aufschluß über die Struktur- und Bindungsverhältnisse dieser Bor-Verbindungen zu erhalten.

2. ^{11}B-NMR-Daten

Es seien zunächst nochmals kurz einige relevante NMR-Daten aufgeführt und in Bezug auf das angeschnittene Strukturproblem ausführlicher als auf S. 48 diskutiert: (Tabelle 25, Seite 80).

Die δ^{11}B-Werte der in Tabelle 25 angeführten Verbindungen spiegeln bei gleichen Liganden am Bor und bei vergleichbaren sterischen Verhältnissen weitgehend die π-Wechselwirkungseffekte wieder. Der Übergang vom einfachsten B-N- zum einfachsten B-N-B-System bewirkt eine Veränderung von δ^{11}B um -11,5 ppm, der Übergang vom B-O- zum B-O-B-System dagegen um +1 ppm. Die π-Wechselwirkung scheint also beim B-N-B-System wesentlich geringer

zu sein als beim B-N-System, aber bei den Tetraalkyldiboroxiden gleich groß wie bei den Dialkylborsäureestern. Das bedeutet in erster Näherung, daß im B-O-B-System jedem B-Atom ein ganzes π-Elektronenpaar des Sauerstoffs zur Verfügung steht. Demnach könnte der Valenzwinkel am Sauerstoff bis auf maximal 180° aufgeweitet sein.

Tabelle 25 Chemische Verschiebungen $\delta^{11}B$

Verbindung	$\delta^{11}B$ [ppm]	Verbindung	$\delta^{11}B$ [ppm]
Me_2B-NMe_2	-44,6	Me_2B-OMe	-53,0
Et_2B-NEt_2	-45,9	Et_2B-OMe	-53,6
$Me_2B-NH-BMe_2$	-56,1	$Me_2B-O-BMe_2$	-52,0
$Et_2B-NH-BEt_2$	-57,4	$Et_2B-O-BEt_2$	-52,6
$Me_2B-NMe-BMe_2$	-58,3		
$Et_2B-NMe-BEt_2$	-59,7		

3. ^{1}H-NMR-Daten

Die chemische Verschiebung des borständigen Methylsignals erlaubt ähnliche Aussagen wie ein $\delta^{11}B$-Wert. Deshalb sollten die Folgerungen bezüglich der Diborylamine und Diboroxide aus beiden Meßwerten gleich sein. Die Zahlenwerte der Tabelle 26 weisen auf diese Äquivalenz hin.

Tabelle 26 $\delta B-CH_3$-Werte von Methylboranen

Verbindung	$\delta B-CH_3$ [ppm]	Verbindung	$\delta B-CH_3$ [ppm]
Me_2B-NMe_2	-0,25	Me_2B-OMe	-0,32
$Me_2B-NH-BMe_2$	-0,52	$Me_2B-O-BMe_2$	-0,41
$Me_2B-NMe-BMe_2$	-0,57		

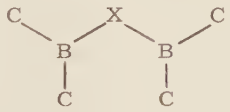
Wiederum ist die Differenz in $\delta B-CH_3$ vom B-N- zum B-N-B-System wesentlich größer als die vom B-O- zum B-O-B-System. Sowohl $\delta^{11}B$ als auch $\delta B-CH_3$ liegt für die Tetraalkyldiborylamine trotz geringerer Elektronegativi-

tät des Stickstoffs bei negativeren Werten als für das Tetramethyldiboroxid. Das läßt sich nur damit deuten, daß die π-Wechselwirkung im B-O-B-System ganz wesentlich größer ist. Die NMR-Daten befürworten also eine sp-Hybridisierung am Sauerstoff im $Me_2B\text{-}O\text{-}BMe_2$ [x].

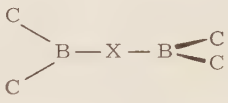
4. IR- und RAMAN-Spektren

Zur exakten Strukturanalyse wurden vom $Me_2B\text{-}NH\text{-}BMe_2$ und vom $Me_2B\text{-}O\text{-}BMe_2$ die vollständigen IR- und RAMAN-Spektren aufgenommen. Die Banden, Intensitäten, das Polarisationsverhalten sowie Zuordnungen sind in den Tabellen 27 und 28 zusammengestellt.

Neben niederen Symmetrien kommen für die Moleküle in Betracht die Strukturen mit C_{2v} bzw. D_{2d}-Symmetrie für die Gerüstatome:



C_{2v}



D_{2d}

Die Verteilung der $3 \cdot 7 - 6 = 15$ Grundschwingungen des $C_2B\text{-}X\text{-}BC_2$-Gerüstes auf die einzelnen Schwingungsklassen ist den Tabellen 29 und 30 zu entnehmen.

---

x) Beim $Ph_2B\text{-}O\text{-}BPh_2$ ist es dagegen nicht ausgeschlossen, daß durch eine π-Bindung des Bors zu den Phenylgruppen das ganze $(C_2B)_2O$-System eingeebnet wird und so am Sauerstoff sp^2-Hybridisierung resultiert.

Tabelle 27 IR- und Raman-Spektrum von flüssigem $Me_2B\text{-}NH\text{-}BMe_2$

Lage [cm^{-1}]	Int. Raman	Int. IR	Zuordnung (C_{2v})
236	-	ss	τBC_2 ?
287	ss	ss	$\delta_s BC_2$ A_1
378	-	ss	$\delta_s BC_2$ B_1
388	ss	-	$\delta_{as} BC_2$ A_1
473	-	s	$\delta_{as} BC_2$ B_1
490	m	Sch.	δNBC_2 A_2
558	s	-	δNBC_2 B_2
568	-	s	
620	s	s	δNB_2 A_1
670	sst	s	$\nu_s BC_2$ A_1
679	sm, Sch.	s	$\nu_s BC_2$ B_1
710	-	Sch.	τCH_3 ?
727	-	sm	δHNB_2 B_1 ?
805	-	m	ϱCH_3
820	s	-	
930	s	m	
1052	ss	sm	
1135	-	m	$\nu_{as} BC_2$ B_1
1151	-	s, Sch.	$\nu_{as} BC_2$ A_1
1245	m	st	$\nu_s NB_2$ A_1
1301	s	sst	$\delta_s CH_3$
1435	ss	sst	$\delta_{as} CH_3$ + $\nu_{as} NB_2$ B_1
1590	-	s	δNH B_2
2898	sst	-	$\nu_s CH_3$
2960	s	sst	$\nu_{as} CH_3$
3353	s	sm	νNH A_1

Tabelle 28 IR- und Raman-Spektrum von flüssigem $Me_2B\text{-}O\text{-}BMe_2$

Lage [cm^{-1}]	Int. Raman	Pol.	Int. IR	Zuordnung (D_{2d})
267	m	p	-	$\delta_s BC_2$ A_1
290	Sch.	-	-	$\delta_s BC_2$ B_2
323	ss	dp	ss	$\delta_{as} BC_2$ E
380	ss	sp	ss	δOBC_2 E
443	m	dp	s	δOB_2 E
541	s	dp	-	τBC_2 ?
569	m	p	-	$\nu_s OB_2$ A_1
590	-	-	s	τCH_3 ?
604	-	-	Sch.ss	?
625	sst	p	-	$\nu_s BC_2$ A_2
738	ss	dp	s	$\nu_s BC_2$ B_2
806	ss	dp	-	
842	s	p	ss	
940	sm	dp	sm	ρCH_3
952	Sch.	-	-	
1023	-	-	s	
1060	ss	-	-	
1132	m	dp	-	$\nu_{as} BC_2$ E
1160	Sch.	-	s	541+625 ?
1192	-	-	ss	2·590 ?
1225	sm	dp	s	842+380 ?
1238	Sch.	-	-	?
1313	s	dp	sst	$\delta_s CH_3$
1385	-	-	st	$\nu_{as} OB_2$ E
1438	mst	dp	Sch.	$\delta_{as} CH_3$
2045	-	-	ss	2·1023
2440	-	-	ss	1130+1310
2904	sst	p	Sch.	$\nu_s CH_3$
2973	s	dp	m	$\nu_{as} CH_3$

Tabelle 29 Grundschwingungen des C_2B-X-BC_2 bei C_{2v}-Symmetrie

	A_1	A_2	B_1	B_2
$\nu_s BC_2$	ω_1		ω_9	
$\nu_{as} BC_2$	ω_2		ω_{10}	
$\delta_s BC_2$	ω_3		ω_{11}	
$\delta_{as} BC_2$	ω_4		ω_{12}	
δXBC_2		ω_7		ω_{14}
τBC_2		ω_8		ω_{15}
$\nu_s XB_2$	ω_5			
$\nu_{as} XB_2$			ω_{13}	
δXB_2	ω_6			
Zahl	6	2	5	2
Art	R p I	R dp	R dp I	R dp I

Für die Verbindung Me_2B-NH-BMe_2 kommen bei C_{2v}-Symmetrie dazu die drei NH-Schwingungen: νNH (A_1), δNH (B_2) und δHNB_2 (B_1).

Tabelle 30 Grundschwingungen des C_2B-X-BC_2 bei D_{2d}-Symmetrie

	A_1	A_2	B_1	B_2	E
$\nu_s BC_2$	ω_1			ω_5	
$\nu_{as} BC_2$					ω_8
$\delta_s BC_2$	ω_2			ω_6	
$\delta_{as} BC_2$					ω_9
δXBC_2					ω_{10}
τBC_2			ω_4		
$\nu_s XB_2$	ω_3				
$\nu_{as} XB_2$				ω_7	
δXB_2					ω_{11}
Zahl	3	-	1	3	4
Art	R p	-	R dp	R dp I	R dp I

Die Lagen und Intensitäten der einzelnen Schwingungsbanden lassen sich nun an Hand von Erfahrungswerten abschätzen. Diese stützen sich auf Angaben von BECHER und GOUBEAU, die eine große Anzahl von Dimethylborverbindungen untersuchten [2,3,70,111-114] und dabei gewisse Regelmäßigkeiten aufzeigten. Es sind zu erwarten die Werte der Tabelle 31, in die auch die CH_3-Schwingungen aufgenommen wurden.

Tabelle 31 Erwartungsbereiche von Schwingungsbanden in Dimethylbor-Verbindungen

Schwingung	Lage [cm^{-1}]	Int. Raman	Int. IR	Anzahl
$\delta_s BC_2$	260-350	0-2	?	1
$\delta_{as} BC_2$	280-400	0,5	?	1
δXBC_2	430-520	0,5	?	1
$\nu_s BC_2$	580-715	10	2	1
ρCH_3	800-1050	0,5	0-5	2-8
$\nu_{as} BC_2$	1140-1175	0-1	8	1
$\delta_s CH_3$	1290-1320	0-2	10	1
$\delta_{as} CH_3$	1410-1450	0-1	2-8	1
νCH_3	~2900	20	10	2
νNH	~3400	2	2	1

Wegen zu geringer Aufspaltung werden die zu erwartenden Linienzahlen für die ρCH_3- (8), δCH_3- (8) und νCH_3- (12) Schwingungen im Me_2B-X-BMe_2 nicht beobachtet. Außerdem sind erfahrungsgemäß τCH_3 und τBC_2 schwer eindeutig zuzuordnen. Diese Schwingungen sind also zur Strukturermittlung ungeeignet. Zuzuordnen bleiben dann nur noch die drei Schwingungen, die durch die NH-Gruppe hinzukommen sowie die drei Grundschwingungen $\nu_s XB_2$, $\nu_{as} XB_2$ und δXB_2.

τCH_3, τBC_2, δHNB_2 und δXB_2 müssen Banden unterhalb 800 cm^{-1} zugeordnet werden, δNH muß bei 1400-1600 cm^{-1} liegen. Somit bleiben nach Zuordnung aller Banden nur $\nu_s XB_2$ und $\nu_{as} XB_2$ übrig, von denen sich ν_s durch Intensität und Polarisation im Raman- und ν_{as} durch Intensität im IR-Spektrum auszeichnen sollte.

Unzweideutig ist nur die Zuordnung von $\nu_{as} NB_2$ im Falle von Me_2B-NH-BMe_2, sie wird dadurch gestützt, daß an ihrer Stelle in der Verbindung Me_2B-O-BMe_2

die δCH_3-Schwingung viel schwächer ist, d.h. die hohe Intensität im IR-Spektrum von $Me_2B-NH-BMe_2$ muß von einer zweiten überlagerten Bande herrühren, die in diesem Bereich nur $\nu_{as}NB_2$ sein kann. Die Zuordnung von ν_sNB_2 erscheint gerechtfertigt dadurch, daß sie im Raman-Spektrum relativ stark ist, und daß an dieser Stelle (1245 cm^{-1}) kaum eine andere Schwingung erwartet werden kann.
Die Zuordnung der beiden OB_2-Schwingungen in der Verbindung $Me_2B-O-BMe_2$ ist unsicher und kann wohl nur durch eine Kraftkonstanten-Berechnung verbessert und gesichert werden. Für $\nu_{as}OB_2$ wurde die Bande gewählt, die nach den Zuordnungen eindeutiger Schwingungsbanden zwischen 1100 und 1500 cm^{-1} im IR-Bereich die intensivste war. Die restlichen Banden in diesem Bereich müssen dann Kombinations-Schwingungen sein, die bei den ähnlichen Massenverhältnissen (O = 16, B = 11, CH_3 = 15) zu erwarten sind. Für ν_sOB_2 bleibt dann nur die einzige freibleibende Bande bei 569 cm^{-1}, die Raman-polarisiert und IR-inaktiv ist.

Eine Stützung der hier getroffenen Zuordnungen ergibt sich aus der Gegenüberstellung der intensivsten IR-Banden (außer CH_3-Schwingungen) in analog gebauten Molekülen der Tabelle 32.

Tabelle 32 Grundschwingungen in B-N-B- und B-O-B-Gerüsten [cm^{-1}]

Verbindung	ν_sXB_2	$\nu_{as}XB_2$	νNH	δNH
$Me_2B-O-BMe_2$		1385		
$Et_2B-O-BEt_2$		1390		
$Me_2B-NH-BMe_2$	1242	1435	3353	1590
$Et_2B-NH-BEt_2$	1217	1457	3470	1611
$Me_2B-NMe-BMe_2$	1254	1310-40		
$Et_2B-NMe-BEt_2$	1220	1370-1450		

Isotopenaufspaltungen, die die Zuordnungen erleichtern würden, konnten in keinem Falle beobachtet werden.
Damit sind alle Zuordnungen der Banden für die beiden Moleküle $Me_2B-NH-BMe_2$ und $Me_2B-O-BMe_2$ getroffen, die in den Tabellen 27 und 28 wiedergegeben sind. Zur Symmetrie der Moleküle ergeben sich damit die folgenden Aussagen:

Die Struktur von $Me_2B-NH-BMe_2$ läßt sich nicht aus IR- und Raman-Spektrum ableiten. Theoretisch sind für C_{2v}-Symmetrie maximal 2 Banden zu erwarten, die als A_2-Schwingungen nur Raman-aktiv sein dürften. Beide Schwingungen sind aber schwer zuzuordnen und können darüberhinaus wegen zufälliger Entartung sich nur als B_2-Schwingungen zeigen, so daß eine vergrößerte Bandenzahl im Raman-Spektrum nicht auftreten würde. Tatsächlich zeigt das IR-Spektrum die größere Bandenzahl. Die Symmetrie von $Me_2B-NH-BMe_2$ kann also laut Schwingungsspektroskopie nur C_{2v} oder aber noch geringer sein.

Die Aussagen über die Symmetrie von $Me_2B-O-BMe_2$ sind besser fundiert. Das stärkste Argument, das für die D_{2d}-Symmetrie, also die gestreckte Molekel, spricht, ist die Tatsache, daß die drei raman-polarisierten A_1-Schwingungen auch bei Schichtdicken von Millimetern nicht im IR auftreten und darüberhinaus etwa doppelt so intensiv sind wie die entsprechenden Banden von $Me_2B-NH-BMe_2$.
Die Zuordnung für $Me_2B-O-BMe_2$ auf der Basis D_{2d} ist vollständig bis auf 7 Banden bei 604, 1160, 1192, 1225, 1238, 2045 und 2440 cm^{-1}, die Kombinations- und Oberschwingungen zugeordnet werden müssen.
Die günstigere π-Wechselwirkungsmöglichkeit des B-O-B-Systems (pp-π-Bindungen) gegenüber dem Si-O-Si-System (dp-π-Bindungen), dessen Valenzwinkel am Sauerstoff weit über 120^0 liegt [115], läßt eine Winkelaufweitung als selbstverständlich erscheinen. Die Schwingungsspektren des B-O-B-Gerüstes allein beweisen diese nicht, jedoch spricht der Vergleich mit dem B-N-B-System sehr stark für die D_{2d}-Symmetrie dieses Moleküls.

5. Tieftemperatur-NMR-Spektren

Wenn das $Me_2B-NH-BMe_2$-Molekül planar gebaut ist, sollte sein ^1H-NMR-Spektrum zwei Bor-Methyl-Signale zeigen, die durch Nicht-Äquivalenz der Lage der Methylgruppen hervorgerufen werden: Beobachtet wird diese Erscheinung z.B. beim $Me_2B-NH-SiMe_3$ [36] bereits bei Raumtemperatur. Dagegen sollte ein lineares $Me_2B-O-BMe_2$ nur ein Bor-Methyl-Signal zeigen.
Bei Raumtemperatur zeigen alle $(Me_2B)_2X$-Verbindungen nur ein $B-CH_3$-Signal. Bei -55^0 dagegen zeigt das $Me_2B-NH-BMe_2$ die erwarteten 2 Signale (Abstand = 0,05 ppm), während sich das $B-CH_3$-Signal des $Me_2B-O-BMe_2$ bei -55^0 verschärft.
Damit ist die C_{2v}-Symmetrie des Diborylamin-Systems bei -55^0 bewiesen, denn nur durch planare oder annähernd planare Molekülkonfiguration wird

die Nicht-Äquivalenz der Methylgruppen hervorgerufen.
Andererseits ist aber kein Beweis für die Linearität des Me_2B-O-BMe_2 geführt, denn weitere Bor-Verbindungen ($(Me_2B)_2NMe$, $(Me_2N)_2BMe$ und $(Me_2N)_2BH$), für die man ebenfalls C_{2v}-Symmetrie annehmen muß, zeigen die erwartete Aufspaltung des Bor-Methyl- oder N-Methyl-Signals auch bei -55^0 nicht. Bei diesen Verbindungen ist es ebenso wie beim Tetramethyldiboroxid möglich, daß die zu erwartende Aufspaltung des Protonensignals erst bei noch tieferer Temperatur eintritt.

6. Physikalische Eigenschaften

Während das Me_2B-NH-BMe_2 bei 71^0 siedet und bei -80^0 noch flüssig ist, hat das Me_2B-O-BMe_2 bei einem Siedepunkt von 30^0 einen Schmelzpunkt von -16^0. Das ist ein weiteres Argument für den hochsymmetrischen Bau dieser Molekel.
Die Dipolmomente wurden für Me_2B-NH-BMe_2 zu 0,85 D und für Me_2B-O-BMe_2 zu 0,80 D gemessen. Das des Diboroxids ist wahrscheinlich wegen dessen Flüchtigkeit und Zersetzlichkeit (Bildung von Me_2B-OH bzw. MeO-B-Verbindungen) zu hoch ausgefallen. Dennoch spricht die Tatsache, das es niedriger ist als das des Diborylamins, für den Unterschied im Bau beider Verbindungen.

VI. Monomer-Dimer-Gleichgewichte bei Amino- und Alkoxy-boranen

1. Einleitung

Das p_z-Orbital am Boratom kann sein Bestreben zur Bindungsbetätigung auf zweierlei Weise verwirklichen. Einmal durch σ-Komplexbildung, wobei aus BX_3 unter der Wirkung eines Donors D ein Addukt $BX_3 \cdot D$ gebildet wird, zum anderen durch π-Rückbindung von X aus, formal durch $X_2B{=}X$ beschrieben. Steht kein σ-Komplexbildner D zur Verfügung, dann kann auch einer der Liganden X am Bor dessen Funktion übernehmen. Dies führt dann zur Dimerisation der Verbindung nach (78)

$$2\ R_2B{=}X \rightleftharpoons R_2B\begin{matrix}X\\X\end{matrix}BR_2 \qquad (78)$$

Der Energieunterschied zwischen dem Dimeren und dem durch π-Rückbindung stabilisierten Monomeren scheint nicht allzu groß zu sein, so daß bei vielen Bor-Verbindungen das Gleichgewicht (78) realisierbar ist. Der Unterschied in den Bindungsverhältnissen zwischen Dimerem und vergleichbarem σ-Addukt $BX_3 \cdot D$ kann auch nicht sehr groß sein, denn vergleichbare Verbindungen zeigen auffallende Ähnlichkeiten. Als Beispiel dafür seien einige ^{11}B-NMR-Spektren angeführt:

Tabelle 33 Vergleich der ^{11}B-NMR-Daten von dimeren Bor-Verbindungen mit Boran-Addukten

dimere Verbindung	$\delta^{11}B$ [ppm]	$\delta^{11}B$ [ppm]	Boran-Addukt
$[EtB(NMe_2)F]_2$	-6,7	-6,7	$EtBF_2{-}NMe_3$
$[EtB(NMe_2)Cl]_2$	-10,2	-12,4	$EtBCl_2 \cdot NMe_3$
$[Me_2N{-}BF_2]_2$	-0,9	-0,8	$BF_3 \cdot NMe_3$
$[Me_2N{-}BCl_2]_2$	-10,4	-10,2	$BCl_3 \cdot NMe_3$
$[EtO{-}BF_2]_3$	-0,3	0	$BF_3 \cdot OEt_2$
$[Me_2B{-}N_3]_2$	-4,9	-4,6	$Me_2B{-}N_3 \cdot NMe_3$

Alle dimeren Amino- und Alkoxy-borane sind monomer existenzfähig. Da das Umgekehrte nicht gilt, müssen einige Bedingungen erfüllt sein, damit Dimerisation möglich ist.

a) Die Dimerisation muß sterisch möglich sein; praktisch bedeutet das, daß weder am B noch am O bzw. N weitere sterisch stark abschirmende Gruppen vorliegen dürfen.

b) Die beiden nicht zur Brückenbindung betätigten Liganden am Bor müssen dessen Akzeptor-Wirkung verstärken, d.h. sie müssen elektronegativ sein.

c) Die σ-Donor-Fähigkeit des Brücken-Atoms muß durch weitere Gruppen unterstützt werden. Praktisch ist dieser Punkt noch wenig untersucht, da an den bisher bekannten Beispielen der Amino- oder Alkoxyborane fast immer Methylgruppen am N- bzw. O-Atom gebunden sind. Beispiele dafür, daß die σ-Donor-Fähigkeit (wahrscheinlich durch sterischen Effekt sowie den in b) diskutierten Effekt) nicht ausreicht, sind das $Me_2B\text{-}NMe_2$, das im Gegensatz zu den $R_2B\text{-}PR_2$ monomer ist, und das $Me_2B\text{-}NH\text{-}SiMe_3$ sowie $Cl_2B\text{-}NH\text{-}SiMe_3$, die wegen der Beanspruchung des freien Elektronenpaares am Stickstoff durch das Silicium monomer sind. $F_2B\text{-}NH\text{-}SiMe_3$ ist dagegen wegen der größeren Akzeptorfähigkeit des Bors wieder dimer.
Um etwas genaueren Aufschluß über die hier diskutierten Faktoren zu erhalten, wurde das Monomer-Dimer-Gleichgewicht einer systematischen Reihe von Borverbindungen bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

2. Meßergebnisse

Untersucht wurden die Bor-Verbindungen, die in Tabelle 34 durch ihre NMR-Daten charakterisiert sind. Als Meßinstrument diente die Variable-Temperatur-Sonde des ^{11}B-NMR-Spektrometers. Die NMR-Signale von Monomerem und Dimerem liegen jeweils weit genug auseinander, so daß trotz der großen Linienbreite der ^{11}B-NMR-Signale eine genaue Flächenbestimmung möglich ist. Aus den Signalflächen ergeben sich die Molenbrüche $x_{Monomer}$ und x_{Dimer} und damit die Gleichgewichtskonstanten K_x für die dimeren (79a) bzw. trimeren (79b) Amino- und Alkoxy-Borane.

$$K_x = x_{Dimer} : x^2_{Monomer} \qquad (79a)$$

$$K_x = x_{Trimer} : x^3_{Monomer} \qquad (79b)$$

Die Meßwerte sind in Tabelle 35 zusammengefaßt.

Tabelle 34 $\delta^{11}B$-Werte von monomeren und dimeren Boranen

Verbindung	$\delta^{11}B$ (Monomer)	$\delta^{11}B$ (Dimer)
Me_2N-BH_2	-37,9	-5,4
Et_2N-BH_2	-37,3	-1,9
$Pip-BH_2$	-	-2,3
Bu_2N-BH_2	-37,8	-3,0
Me_2N-BF_2	-	-0,9
Et_2N-BF_2	-17,2	-1,0
Bu_2N-BF_2	-17,5	-1,1
Me_2N-BCl_2	-30,8	-10,4
Me_2N-BBr_2	-25,7	-6,1
Me_2B-NH_2	-47,1	+3,0
Et_2B-NH_2	-48,7	+0,4
$Me_2B-NHMe$	-45,7	+1,0
$MeB(NMe_2)H$	-42,1	-5,4
$MeB(NMe_2)F$	-31,6	-7,0
$MeB(NMe_2)Cl$	-38,5	-10,1
$MeB(NMe_2)Br$	-37,8	-10,5
MeB(OMe)F	-29,7	-7,6
MeB(OMe)Cl	-41,5	-
$MeO-BF_2$	-	-0,4
$EtO-BF_2$	-12,9	+0,1 } δ_{Trimer}
$BuO-BF_2$	-16,2	0,0

Tabelle 35 Ergebnisse der Monomer-Dimer-Messungen

Verbindung	t [°C]	$\frac{1}{T}$ [$\cdot 10^5$ °K^{-1}]	x_{Mon}	x_{Dim}	K_x	ln K_x
Me_2N-BH_2	180	221	≈ 0,05	≈ 0,95	≈ 20	> 3
Et_2N-BH_2	160	231	0,345	0,655	5,50	1,70
	169	226	0,393	0,607	3,94	1,37
	178	222	0,434	0,566	3,01	1,10
$Pip-BH_2$	180	221	≈ 0	≈ 1	> 100	> 4
Bu_2N-BH_2	120	254	0,507	0,493	1,92	0,65
	140	242	0,662	0,338	0,772	-0,26
	160	231	0,807	0,193	0,296	-1,22
	180	221	0,886	0,114	0,145	-1,93
Me_2N-BF_2	150	236	< 0,1	> 0,9	> 50	> 4
Et_2N-BF_2	65	296	0,136	0,864	46,7	3,84
	80	283	0,216	0,784	16,8	2,82
	100	268	0,431	0,569	3,06	1,12
	120	254	0,615	0,385	1,02	0,02
Bu_2N-BF_2	50	310	0,387	0,613	4,09	1,41
	70	292	0,586	0,414	1,34	0,29
	90	275	0,787	0,213	0,344	-1,07
	110	261	0,926	0,074	0,0863	-2,45
	130	248	0,970	0,030	0,0032	-5,69
Me_2N-BCl_2	110	261	0,948	0,052	0,0578	-2,85
	130	248	0,973	0,027	0,0285	-3,56
Me_2N-BBr_2	Gleichgewicht oberhalb des Erstarrungspunktes zu sehr auf der linken Seite.					

Fortsetzung Tabelle 35

Verbindung	t [°C]	$\frac{1}{T}$ [$\cdot 10^5$ °K^{-1}]	x_{Mon}	x_{Dim}	K_x	ln K_x
Me_2B-NH_2	20	341	0,838	0,162	0,231	-1,46
	30	330	0,894	0,106	0,133	-2,01
	40	319	0,934	0,066	0,0757	-2,57
	50	310	0,959	0,041	0,0446	-3,11
	60	300	0,963	0,037	0,0399	-3,21
Et_2B-NH_2	20	341	0,699	0,301	0,615	-0,48
	30	330	0,795	0,205	0,324	-1,16
	40	319	0,850	0,150	0,207	-1,58
	60	300	0,928	0,072	0,0836	-2,46
	80	283	0,961	0,039	0,0422	-3,16
$Me_2B-NHMe$	-10	380	0,696	0,304	0,628	-0,47
	12	351	0,870	0,130	0,172	-1,76
	24	337	0,938	0,061	0,0692	-2,67
	40	319	0,972	0,028	0,0296	-3,52
$MeB(NMe_2)H$	20	341	0,141	0,859	43,2	3,77
	50	310	0,293	0,707	8,24	2,11
	80	283	0,517	0,483	1,81	0,59
	110	261	0,625	0,375	0,959	-0,04
	140	242	0,691	0,309	0,648	-0,42
$MeB(NMe_2)F$	0	366	0,767	0,233	0,396	-0,93
	10	353	0,833	0,167	0,241	-1,42
	20	341	0,896	0,104	0,130	-2,04
	40	319	0,951	0,049	0,0542	-2,92
	60	300	0,980	0,020	0,0208	-3,87
$MeB(NMe_2)Cl$	50	310	0,960	0,040	0,0434	-3,14
	60	300	0,976	0,024	0,0252	-3,68
	65	296	0,982	0,018	0,0187	-3,98
	70	292	0,985	0,015	0,0155	-4,17

Fortsetzung Tabelle 35

Verbindung	t [°C]	$\frac{1}{T}$ [$\cdot 10^5$ °K^{-1}]	x_{Mon}	x_{Dim}	K_x	ln K_x
$MeB(NMe_2)Br$	60	300	0,948	0,052	0,0578	-2,85
	65	296	0,955	0,045	0,0493	-3,01
	70	292	0,970	0,030	0,0319	-3,45
MeB(OMe)F	-70	493	0,778	0,222	0,367	-1,00
	-60	469	0,943	0,057	0,0641	-2,75
	-50	448	0,984	0,016	0,0165	-4,11
MeB(OMe)Cl	bei -70° nach qualitativer Beobachtung noch monomer					
				x_{Trim}		
$MeO-BF_2$	auch bei 180° noch kein Monomeres nachweisbar					
$EtO-BF_2$	133	246	0,490	0,510	4,32	1,47
	148	237	0,611	0,389	1,71	0,54
	163	229	0,770	0,230	0,503	-0,69
	178	222	0,855	0,145	0,232	-1,46
$BuO-BF_2$	100	268	0,429	0,571	7,23	1,98
	120	254	0,580	0,420	2,15	0,77
	140	242	0,807	0,193	0,367	-1,00

Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt bei allen Fluoriden und Hydriden momentan. Bei den übrigen Verbindungen wurde kurz oberhalb des Erstarrungspunktes mehrere Tage zur Gleichgewichtseinstellung belassen, bei höheren Temperaturen einige Stunden, bis keine Veränderung mehr erfolgte. Bei den Halogenverbindungen ist das Dimere im Monomeren zum Teil sehr schwer löslich, so daß es leicht auskristallisiert. Dann liegen gestörte Gleichgewichte vor, und die Substanz dimerisiert langsam vollständig. Daß auch oberhalb des Erstarrungspunktes Dimeres vorliegt, widerlegt die in der Literatur vertretene Ansicht [116,117], daß jeweils ein Zustand metastabil sei. Nur die Zahl der Meßpunkte wird durch diese Erscheinung begrenzt. Bei Verfolgung einiger Gleichgewichte in Lösung zeigte sich, daß mit zunehmender Verdünnung das Gleichgewicht (78) nach links wandert, die Dimerisationsenthalpien aber in etwa

gleich bleiben [31]. Die Verbindungen $Me_2N\text{-}BH_2$ und $Me_2N\text{-}BF_2$ liegen im untersuchten Temperaturbereich schon zum Teil monomer vor, entzogen sich aber durch schnelle Sublimation aus dem Meßbereich im NMR-Röhrchen exakten Messungen.

3. Thermodynamische Größen der Monomer-Dimer-Gleichgewichte [118]

Zur Berechnung thermodynamischer Größen benötigt man die Aktivitäten der beteiligten Reaktionspartner. Diese sind bei den hier beschriebenen Messungen in keiner Weise zugänglich. Für die Rechnungen bleibt nur (u.U. mit großen Fehlermöglichkeiten) die Annahme, daß die Aktivitäten beider Reaktionspartner sich mit der Temperatur gleichsinnig ändern und damit durch die Molenbrüche x ersetzt werden dürfen. Es sei also

$$a = f \cdot x \qquad (x = \text{const.}) \tag{80}$$

Die Reaktionsenthalpien ΔH und die Reaktionsentropien ΔS ergeben sich dann bekanntlich aus

$$\ln K_x = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \tag{81}$$

und

$$\frac{d \ln K_x}{d \frac{1}{T}} = -\frac{\Delta H}{R} \tag{82}$$

Zur Vereinfachung wird f = 1 gesetzt. Die Größe von f beeinflußt ΔH nicht, wohl aber ΔS, so daß die Angaben von Entropien mit mehr Vorbehalt zu diskutieren sind als die Enthalpien. Der Einfluß des Druckes auf die genannten Größen bleibt unberücksichtigt.

In den Abb. 19a-c ist für die vermessenen Verbindungen $\ln K_x$ gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen. Die graphische Auswertung liefert zusammen mit Gl. (81) und (82) $-\Delta H$ und $-\Delta S$. In den Abbildungen ist bei 100°C eine Linie gezogen, die einen Vergleich der einzelnen Gleichgewichte erlaubt.

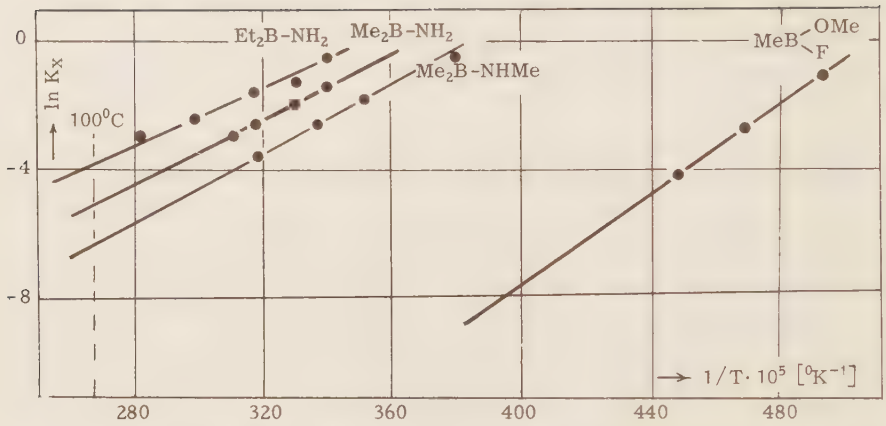


Abb. 19a Darstellung der Monomer-Dimer-Gleichgewichte zur Ermittlung von ΔH und ΔS

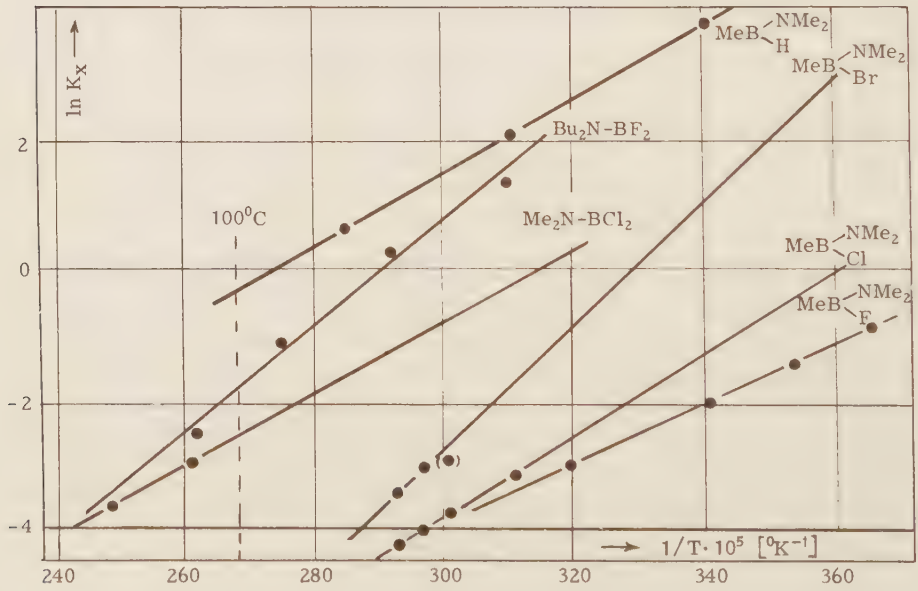


Abb. 19b Darstellung der Monomer-Dimer-Gleichgewichte zur Ermittlung von ΔH und ΔS

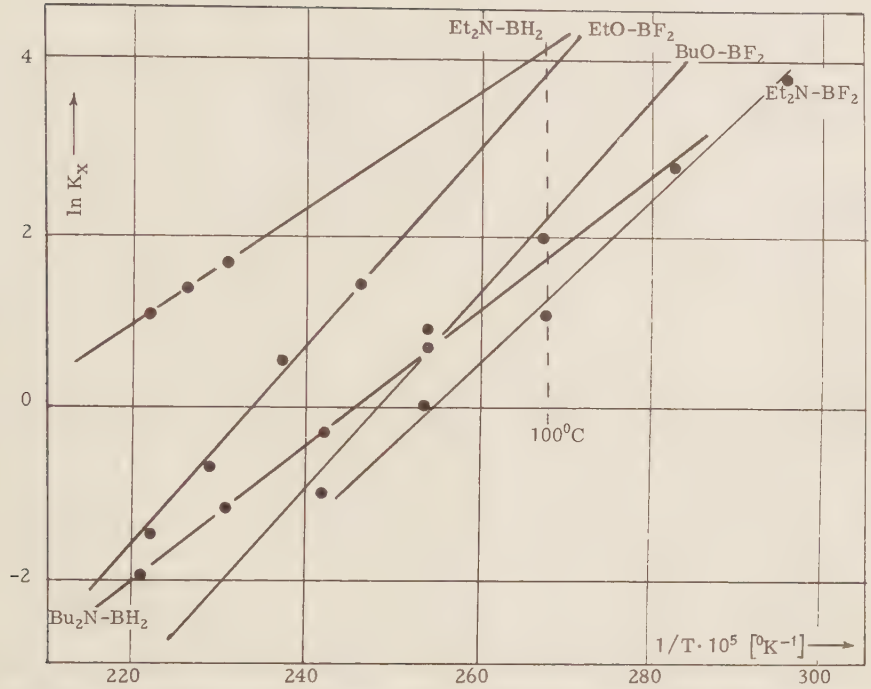


Abb. 19c Darstellung der Monomer-Dimer-Gleichgewichte zur Ermittlung von ΔH und ΔS

Die gewonnenen Daten: $K_{100°C}$, ΔH und ΔS sind in Tabelle 36 zusammengestellt. Will man ΔH- und ΔS-Werte untereinander vergleichen, so muß man diese auf die Formeleinheit beziehen, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Alkoxybordifluoride trimer sind.

Ein Vergleich der so ermittelten Werte mit Literaturangaben ist nur in einem einzigen Fall möglich (vgl. Tabelle 36). WIBERG et. al. [116] untersuchten das Monomer-Dimer-Gleichgewicht von Me_2B-NH_2 in der Gasphase. Die Übereinstimmung der nach beiden Verfahren ermittelten ΔH-Werte ist ausgezeichnet, die Entropien dagegen zeigen für die Gasphase und für die Flüssigkeit große Unterschiede.

Tabelle 36 Gleichgewichtskonstanten (für 100°C), Reaktionsenthalpien und Reaktionsentropien für Monomer-Dimer-Gleichgewichte

Verbindung	$K_{100°C}$	$-\Delta H$ [kcal]	$-\Delta S$ [Cl]
Me_2N-BH_2	$\gg 100$	20,6 [119]	61,5 [119]
Et_2N-BH_2	63	13,2	27,0
Bu_2N-BH_2	5,8	15,4	37,8
$Pip-BH_2$	> 100	-	-
Me_2N-BF_2	-	-	-
Et_2N-BF_2	3,6	18,9	48,3
Bu_2N-BF_2	0,18	15,9	46,1
Me_2N-BCl_2	$8,5 \cdot 10^{-2}$	10,8	33,9
Me_2N-BBr_2	$< 10^{-2}$	-	-
Me_2B-NH_2	$6 \cdot 10^{-3}$	10,7 10,3 [116]	39,2 56,0 [116]
Et_2B-NH_2	$2,1 \cdot 10^{-2}$	9,4	33,2
$Me_2B-NHMe$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	10,7	40,8
$MeB(NMe_2)H$	0,78	11,0	30,0
$MeB(NMe_2)F$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	8,8	34,0
$MeB(NMe_2)Cl$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	11,9	43,1
$MeB(NMe_2)Br$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	18,3	60,2
MeB(OMe)F	$7 \cdot 10^{-8}$	13,7	69,5
MeB(OMe)Cl	-	-	-
$MeO-BF_2$	> 100	-	-
$EtO-BF_2$	47	22,4	55,6
$BuO-BF_2$	9,0	22,4	52,3

4. Diskussion der Ergebnisse

Die K_{100^0C}-Werte sind zur qualitativen Beschreibung und zum Vergleich der Verhältnisse in den untersuchten Gleichgewichten geeignet. Man erkennt, daß Me_2N-BH_2, Me_2N-BF_2 und MeO-BF_2 in der flüssigen Phase praktisch nur dimer (trimer) existieren, und Me_2N-BBr_2, MeB(OMe)Cl und MeB(OMe)F nur monomer. Das MeB(OMe)Cl zeigte in einem Fall nach längerem Stehen bei -78^0 Kristalle [x], doch flüssige, tiefgekühlte Proben zeigten kein Dimeres. Der nun schon häufig zitierte Befund, daß Stickstoff am Bor ein stärkerer σ-Donator ist als Sauerstoff, wird somit von den Verbindungen X-B(Me)Hal augenfällig demonstriert.

Die ΔH-Werte erlauben eine eingehendere Diskussion der auf S. 90 erwähnten Faktoren, die die Dimerisation bestimmen. Es zeigt sich zunächst eindeutig (und in Übereinstimmung mit zahlreichen qualitativen Literaturangaben[119a]), daß der sterische Einfluß das Dimerisationsgleichgewicht am stärksten beeinflußt. Die BF_2-Gruppe dürfte, wenn man von π-Bindungseffekten absieht, elektronisch gesehen ein besserer Akzeptor sein als die BH_2-Gruppe, dennoch liegen für die Aminoborane R_2N-BH_2 (und wahrscheinlich auch für die Alkoxyborane RO-BH_2) die Gleichgewichte mehr auf der Seite des Dimeren, und auch die Reaktionsenthalpien sind höher als für die entsprechenden R_2N-BF_2- (und RO-BF_2-) Verbindungen. Dabei scheint die Größe der Substituenten am Bor ausschlaggebender zu sein als die der Gruppen am Stickstoff oder Sauerstoff. Mehr als eine Methylgruppe darf man am Boratom nicht anbringen, um Dimerisation nicht zu unterdrücken. Aber auch Me_2N-BJ_2 (sperriges Jodatom) dimerisiert nicht. Innerhalb der Reihen RO-BF_2 und R_2N-BX_2 ergeben sich mit zunehmender Größe von R die erwarteten Abstufungen. Die größte Änderung findet jeweils beim Ersatz der Methyl- durch eine Äthylgruppe statt. Die sterisch im Vergleich zur Äthylgruppe weniger anspruchsvolle Piperidinogruppe rangiert zwischen der NMe_2- und der NEt_2-Gruppe [31]. Der Raumbedarf von Cl und Br und nicht die Größe der NEt_2-Gruppe ist wahrscheinlich auch dafür verantwortlich, daß Et_2N-BCl_2 und Et_2N-BBr_2 monomer sind.

Die Aminoborane vom Typ Me_2N-B(Me)X zeigen insofern ein unerwartetes Verhalten, als die Verbindung mit X = Br (d.h. dem größten Halogenatom) am schnellsten dimerisiert und das größte ΔH der Reihe hat. Nur die Verbindung

---

x) Diese Kristalle könnten auskristallisiertes Monomeres sein.

mit X = H liegt noch darüber. Die einleuchtendste Deutung dieses Befundes ist die folgende: Bei Me_2N-B(Me)H sind im Monomeren die Gesamt-π-Bindungseffekte am geringsten, weil nur ein π-Ligand am Bor gebunden ist; das bedeutet, daß der Energiegewinn beim Übergang zum vierbindigen Zustand am größten ist. Am zweitgrößten müßte er für X = Br sein und am kleinsten demnach für X = F. Die relativ hohen BF- und BN-Frequenzen im IR-Spektrum des monomeren Me_2N-B(Me)F stehen damit in Übereinstimmung.

Auf eine Diskussion der Entropiewerte soll hier verzichtet werden, denn sie verlaufen zu unübersichtlich, als daß eine einfache Interpretation beim jetzigen Stand der Kenntnisse möglich wäre.

D. BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

I. Allgemeines

Alle Versuche wurden in normalen Laborgeräten unter Feuchtigkeitsausschluß und in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Reinigung und Trocknung der verwendeten Lösungsmittel geschah nach bekannten, in der Literatur hinreichend beschriebenen Verfahren. Zur Identifizierung von Produkten diente jeweils die ^{1}H- und ^{11}B-NMR-Spektroskopie, die auch die Durchführung einiger Versuche nur im NMR-Maßstab ermöglichte. Alle neuen Verbindungen wurden erst nach NMR-spektroskopischer Reinheitsprüfung analysiert.

1. Analysen

Die Analysen wurden in der üblichen Weise durchgeführt: C/H-Werte wurden durch Verbrennung, N-Werte durch Verbrennung oder KJELDAHL-Aufschluß bestimmt. Bor wurde nach Aufschluß mit H_2SO_4 und H_2O_2 flammenphotometrisch oder titrimetrisch bestimmt. Zur Fluor-Analyse diente Titration mit $Th(NO_3)_4$-Lösung oder Fällung als PbClF. Halogene wurden argentometrisch, Metalle komplexometrisch titriert. Die Analysen extrem flüchtiger und empfindlicher Verbindungen wurden im mikroanalytischen Laboratorium Alfred Bernhardt, Mülheim/Ruhr durchgeführt. Auch diese Analysen ergaben oft für H und meistens für C zu niedrige Werte, was wohl durch die Borcarbid-Bildungstendenz der Substanzen bedingt ist. In einigen Fällen, insbesondere bei den oxydablen Produkten, ist daher nur die Bestimmung des richtigen C/H-Verhältnisses gelungen.
Die Angabe der Analysenwerte folgt einheitlich dem Schema: 1. Spalte = Einwaage in mg, 2. Spalte = Auswaage oder Auslauf an 0,1n-Lösung oder (bei der flammenphotometrischen Bor-Bestimmung) der Gehalt in mg, 3. Spalte = gefundene Prozentwerte, 4. Spalte = berechnete Prozentwerte.

2. Ausgangsmaterialien

Lithiumalkyle und Grignard-Verbindungen wurden unter Luftausschluß aus Metallschnitzeln und Alkylbromiden oder -chloriden in Äther bereitet, 20proz. Lösungen von Butyllithium in n-Hexan stammten von der Fa. Degussa, Frankfurt. Zinntetraalkyle entstanden durch Grignardieren von $SnCl_4$ in Äther. HCl-Lösungen in Äther und Benzol wurden durch Einleiten von mit H_2SO_4 getrocknetem Chlorwasserstoff aus Stahlflaschen bereitet.

Die Tris(dialkylamino)-borane $B(NMe_2)_3$, $B(NHMe)_3$, $B(NEt_2)_3$ und $B(NBu_2)_3$ wurden aus BCl_3 und überschüssigem Amin in Äther oder Petroläther dargestellt [120]. Durch Einwirkung entsprechender Mengen BCl_3, BBr_3 oder BJ_3 ergaben sie Bis(dialkylamino)-borhalogenide $(R_2N)_2BHal$ [28] oder Dialkylaminobordihalogenide $R_2N\text{-}BHal_2$ [29], sowie mit BF_3 die dimeren, kristallinen Dialkylaminobordifluoride [121].

Alkylbor-bis(dimethylamide) wurden aus Alkylbordichlorid (s.u.) und Dimethylamin oder aus Bis(dimethylamino)-borchlorid und Metallorganyl gewonnen [122]. Umsetzung von Dialkylaminobordichloriden mit Alkylgrignardverbindungen in siedendem Äther [123] ergab in guten Ausbeuten die Dialkylamino-dialkylborane $Me_2B\text{-}NMe_2$, $Et_2B\text{-}NMe_2$, $Me_2B\text{-}NEt_2$ und $Et_2B\text{-}NEt_2$. $Me_2B\text{-}NMe_2$ ließ sich bequemer aus Me_2BBr und $HNMe_2$ gewinnen (vgl. $Me_2B\text{-}NHMe$, S. 112). Alkyldimethylamino-borhalogenide lieferte die Komproportionierung von $RB(NMe_2)_2$ mit $RBHal_2$ (s.u.) [12].

Borsäureester $B(OMe)_3$, $B(OEt)_3$ und $B(OBu)_3$ waren nach Standard-Verfahren zugängig [124]. Sie lieferten durch Komproportionierung mit der entsprechenden Menge Borhalogenid die Halogenborsäureester $ClB(OMe)_2$ [125], $Cl_2B\text{-}OMe$ [125], $(F_2B\text{-}OR)_3$ [126] sowie $FB(OMe)_2$ [127].

II. Darstellung von Alkylborhalogeniden

1. Zinntetraalkyl-Methode

Methylbordichlorid, Äthylbordichlorid, Äthylbordifluorid und Methylbordibromid wurden in bekannter Weise aus Zinntetraalkyl und Borhalogenid gewonnen [9,128].

Dimethylborbromid [10]

Zu 57,5 g (0,23 Mol) BBr_3 wurden bei -50^0 in 1 Std. unter Rühren 41 g (0,23 Mol) $SnMe_4$ getropft. Die Reaktion war anfangs sehr heftig und wurde erst nach Auftauen und Rückflußkochen vollständig. Die Destillation erforderte zum Schluß hohe Badtemperaturen und lieferte 27 g Me_2BBr (97% d.Th.), $Kp_{720} = 30^0$.

Dimethylborjodid

Zu 8,2 g (21 mMol) BJ_3 wurden unter starker Kühlung und Rühren langsam

3,7 g (21 mMol) $SnMe_4$ getropft. Das Gemisch verflüssigte sich. Nach langsamem Auftauen ergab die Destillation 2,5 g (72% d.Th.) Me_2BJ vom $Kp_{720} = 65^0$.

Methylbordijodid

Zu 15,6 g (40 mMol) BJ_3 wurden unter Trockeneiskühlung und Rühren 2,4 g (13 mMol) $SnMe_4$ gegeben. Nach Auftauen wurde eine Std. auf 80^0 erwärmt. Fraktionierung ergab nach geringem Vorlauf von Me_2BJ 7,7 g (69% d.Th.) $MeBJ_2$ vom $Kp_{720} = 130-135^0$. Der verbleibende feste Rückstand von wenig Me_2SnJ_2 und vorwiegend $MeSnJ_3$ wurde NMR-spektroskopisch identifiziert.

CH_3BJ_2 (279,67)				
C	13,187	2,613 mg	5,41	4,30
H	13,187	1,636 mg	1,39	1,03
B	58,5	2,10 ml	3,89	3,87
J	216,4	15,07 ml	89,35	90,80
C/H			1,31	1,30

2. Aminoboran-Methode

Dimethylborfluorid

Bei 70^0 (zur Vermeidung der Kristallisation von F_2B-NEt_2) wurde in 1,5 g (13 mMol) Me_2B-NEt_2 langsam BF_3 eingeleitet. Das entweichende Gas kondensierte in ein NMR-Röhrchen aus, wobei das absublimierende F_2B-NEt_2 mit einem Schlangenkühler abgetrennt wurde. Die Reaktion war beendet, als BF_3 aus der Apparatur entwich. Das gewonnene Me_2BF war nur geringfügig mit BF_3 verunreinigt. Ausbeute 0,45 g (65% d.Th.) Kp. etwa -40^0.

Diäthylborfluorid

In 16,0 g (114 mMol) Et_2B-NEt_2 wurde bei $60-100^0$ langsam 30 Min. lang BF_3 eingeleitet. Das entweichende Gemisch aus Et_2BF und F_2B-NEt_2 wurde bei -78^0 aufgefangen. Destillation ergab 6,5 g (65% d.Th.) Et_2BF vom $Kp_{720} = 35^0$. Im Reaktionskolben verblieben 10,0 g (72% d.Th.) $[F_2B-NEt_2]_2$

$C_4H_{10}BF$ (87,94)				
C	1,739	3,23 mg	50,69	54,63
H	1,739	1,67 mg	10,75	11,46
B	278,8	30,25 ml	11,70	12,30
F	5,026	2,87 ml	21,70	21,60
C/H			4,72	4,75

Dimethylborchlorid

Bei -20° wurden in 11,4 g (101 mMol) Me_2B-NEt_2 unter Rühren 9,5 g (81 mMol) BCl_3 eindestilliert. Der BCl_3-Unterschuß diente zum vollständigen Verbrauch des BCl_3, denn dessen Abtrennung vom Me_2BCl erfordert einen beträchtlichen Aufwand. Aus dem Reaktionsgemisch destillierten zwischen 0 und 10° 5,5 g (90% d.Th.) reines Me_2BCl ab (Lit. $Kp.^{29} = 5°$). Zur vollständigen Austreibung mußte das zurückbleibende Cl_2B-NEt_2 etwas mit dem Fön erhitzt werden.

Diäthylborchlorid

Bei -50° wurden unter Rühren 123 g (1,06 Mol) BCl_3 in 150 g (1,06 Mol) Et_2B-NEt_2 eindestilliert. Anschließende fraktionierte Destillation lieferte 105 g (94% d.Th.) Et_2BCl vom $Kp_{720} = 77$-$79°$ (Lit. $Kp.^{130} = 78°$) und 159 g (94% d.Th.) Et_2N-BCl_2 vom $Kp_{720} = 145$-$150°$.

Methylbordifluorid

In 3,0 g (26 mMol) $MeB(NMe_2)_2$ in 10 ml Xylol wurde langsam BF_3 eingeleitet. Die Reaktion bewirkte starke Erwärmung. Ein Intensivkühler hielt absublimierendes F_2B-NMe_2 zurück. Das entweichende Gas wurde in einer kleinen Falle bei -78° aufgefangen. Das Einleiten wurde beendet, als aus der Apparatur BF_3 entwich. In der Falle befanden sich dann 1,5 g (90% d.Th.) $MeBF_2$, die durch einmaliges Umkondensieren bei Normaldruck (Kp. etwa -60°) weitgehend von BF_3 befreit werden konnten.

III. Darstellung gemischt substituierter Borane BXYZ

Alkyl-dimethoxy-borane

Zu jeweils etwa 50 mMol Methyl- bzw. Äthylbor-bis(dimethylamid) wurde unter Eiskühlung langsam die doppelte molare Menge an Methanol gegeben. Danach wurde 3 Std. unter Rückfluß gekocht, wobei viel Dimethylamin entwich. Die fraktionierte Destillation ergab 67% d.Th. an Äthyl-dimethoxy-boran $EtB(OMe)_2$ [131] vom $Kp_{720} = 75°$ und 53% d.Th. an Methyl-dimethoxy-boran $MeB(OMe)_2$ [132] vom $Kp_{720} = 51$-$55°$.

Methyl-dimethylamino-methoxy-boran

1,52 g (17 mMol) $MeB(OMe)_2$ und 1,95 g (17 mMol) $MeB(NMe_2)_2$ wurden vereinigt. Nach sehr kurzem Vorlauf ging das gesamte Produkt bei 87-89° über.

Deshalb wurde auf Analysen verzichtet. $\delta^{11}B$ = -31,8 ppm, n_D^{20} = 1,3949.

Äthyl-dimethylamino-methoxy-boran wurde im "NMR-Maßstab" aus äquimolaren Mengen $EtB(OMe)_2$ und $EtB(NMe_2)_2$ hergestellt und nur für spektroskopische Zwecke verwendet.

Methyl-dimethylamino-borfluorid

Bei -190° wurden zu 1,5 g (23 mMol) $MeBF_2$ 2,3 g (20 mMol) $MeB(NMe_2)_2$ gegeben. Nach Auftauen auf -78° wurde durchmischt, wobei heftige Reaktion eintrat. Destillation ergab 3,0 g (85% d.Th.) $MeB(NMe_2)F$ vom Kp_{720} = 44-46°.

C_3H_9BFN (88,92)	B	9,624	1,06 ml	11,92	12,21
	N	1,648	0,228 cm³	15,81	15,80
	F	3,543	1,96 ml	21,02	21,42

Äthyl-dimethylamino-borfluorid wurde analog im "NMR-Maßstab" aus äquimolaren Mengen von $EtBF_2$ und $EtB(NMe_2)_2$ für spektroskopische Untersuchungen bereitet.

Methyl-dimethylamino-methylmercapto-boran

2,3 g (20 mMol) $MeB(NMe_2)_2$ und 2,4 g (20 mMol) $MeB(SMe)_2$ [42] wurden vereinigt. Das ^{11}B-NMR-Spektrum zeigte, daß die Reaktion sofort $MeB(NMe_2)SMe$ ergab. Fraktionierung lieferte 3,8 g (81% d.Th.) dieser Verbindung vom Kp_{12} = 39°.

$C_4H_{12}BNS$ (117,02)	C	2,885	4,39 mg	41,53	41,05
	H	2,885	2,95 mg	11,43	10,34
	B	122,5	10,23 ml	9,09	9,24
	N	168,7	14,65 ml	12,15	11,97
	S	2,685	1,98 ml	23,88	27,40

Methyl-methoxy-methylmercapto-boran

Die Verbindung ließ sich aus äquimolaren Mengen $MeB(OMe)_2$ und $MeB(SMe)_2$ nicht herstellen. Selbst nach 20-stdg. Erhitzen auf 120° zeigte das ^{11}B-NMR-Spektrum erst sehr schwach das Signal von MeB(OMe)SMe bei -48,5 ppm an.

Methyl-methoxy-borfluorid

Zu 1,5 g (23 mMol) $MeBF_2$ wurden bei -78° 2,0 g (23 mMol) $MeB(OMe)_2$ getropft und durchmischt. Das ^{11}B-NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes zeigte dann nur das saubere Dublett von MeB(OMe)F bei -29,7 ppm (I_{BF} = 85 Hz).

Bei der Destillation stieg der Siedepunkt gleichmäßig von -40^0 bis $+40^0$ an. Dabei enthielt die Fraktion -40 bis -20^0 fast nur $MeBF_2$, die Fraktionen von -20^0 bis $+20^0$ Gemische mit vorwiegend MeB(OMe)F und die Fraktion von $20-40^0$ fast nur $MeB(OMe)_2$. MeB(OMe)F ist also nur in der Kälte stabil und diente als Rohprodukt für spektroskopische Zwecke.

Methyl-methoxy-borchlorid

Zu 3,06 g (29 mMol) $MeBCl_2$ wurden bei -20^0 2,77 g (29 mMol) $MeB(OMe)_2$ getropft. Destillation der Mischung ergab bei gleichmäßig von 10^0 bis 50^0 ansteigendem Siedepunkt mehrere "Fraktionen". Diese zeigten jeweils nur ein ^{11}B-NMR-Signal, dessen Lage von der des reinen $MeBCl_2$ zu der des reinen $MeB(OMe)_2$ wanderte. Das ^1H-NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte die Signale von O-Me und B-Me im exakten Verhältnis 1:1. Für spektroskopische Untersuchungen wurde deshalb dieses Rohprodukt verwendet.

Auf die gleiche Weise wurde im "NMR-Maßstab" Äthyl-methoxy-borchlorid EtB(OMe)Cl aus $EtBCl_2$ und $EtB(OMe)_2$ dargestellt.

Methoxy-dimethylamino-borchlorid

3,66 g (34 mMol) $ClB(OMe)_2$ und 4,95 g (37 mMol) $ClB(NMe_2)_2$ wurden vereinigt, wobei die Mischung sich erwärmte. Das ^{11}B-NMR-Spektrum zeigte neben geringen Mengen der Ausgangsprodukte und etwas BCl_3 das Signal von $MeO(Me_2N)BCl$. Destillation des Produktes gab bei gleichmäßig steigendem Siedepunkt mehrere "Fraktionen", die mit steigendem Sdp. vorwiegend BCl_3, $ClB(OMe)_2$, Cl_2B-NMe_2 und $ClB(NMe_2)_2$ enthielten.

Versuch zur Darstellung von $B(NMe_2)(OMe)F$

1,04 g (13 mMol) F_2B-OMe, 0,47 g (4,3 mMol) $B(OMe)_3$ und 1,22 g (8,6 mMol) $B(NMe_2)_3$ wurden gemischt. Nach Zugabe von $B(NMe_2)_3$ bildete sich ein Niederschlag. Das ^{11}B-NMR-Spektrum der Lösung zeigte dann als starkes Signal nur noch das von $B(OMe)_3$, sowie mäßig bis sehr schwach diejenigen von $B(NMe_2)_3$, $B(NMe_2)_2OMe$, $B(NMe_2)_2F$, $B(NMe_2)(OMe)_2$ und $[F_2B-NMe_2]_2$. Ein weiteres Signal bei -19,8 ppm wurde dem monomeren $B(NMe_2)(OMe)F$ zugeordnet.

Zur Überprüfung des angenommenen Reaktionsverlaufes (18b) wurden [vgl. (19)] zu 1,71 g (21 mMol) F_2B-OMe 1,00 g (7 mMol) $B(NMe_2)_3$ gegeben. In sehr heftiger Reaktion bildete sich ein Niederschlag von $[F_2B-NMe_2]_2$ (Fp. 155^0) und die Flüssigkeit enthielt nur noch $B(OMe)_3$, das ^{11}B-NMR-spektroskopisch identifiziert wurde.

Zerfall von $MeB(NMe_2)F$ und $MeB(NMe_2)H$

Wurden die beiden Verbindungen bei den Monomer-Dimer-Untersuchungen (vgl. S. 89) längere Zeit bei 100° und darüber belassen, so zerfielen sie. Nach 30 Min. waren die Signale von $[F_2B\text{-}NMe_2]_2$ und $[H_2B\text{-}NMe_2]_2$ bereits deutlich zu erkennen, und nach 1-3 Std. ergab sich quantitativer Zerfall in $Me_2N\text{-}BX_2$ und $Me_2N\text{-}BMe_2$.

IV. Bis(dialkylamino)-borfluoride

Versuchter Nachweis von Bis(dialkylamino)-borfluoriden bei der Reaktion von BF_3 mit $B(NR_2)_3$.

Tris(diäthylamino)-boran wurde in Benzol gelöst, Tris(dibutylamino)-boran auf 50-70° erwärmt. In die Aminoborane wurde langsam BF_3-Gas eingeblasen, bis ein Überschuß vorlag. In gleichmäßigen Abständen wurden Proben entnommen, mit Benzol verdünnt und sofort ^{11}B-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Spektren zeigten zunächst nur das Signal von $B(NR_2)_3$, dessen Intensität im Verlauf der Reaktion bis Null abnahm. Dafür nahm das Signal des dimeren $R_2N\text{-}BF_2$ an Intensität zu und war schließlich allein vorhanden. Darüberhinaus trat im Verlauf der Reaktion nur noch jeweils ein sehr kleines Signal bei -16 bis -18 ppm auf, das des monomeren $R_2N\text{-}BF_2$. Ein Signal für $(R_2N)_2BF$ wurde nicht beobachtet.

Umsetzung von $(Et_2N)_2BCl$ mit SbF_3

8,10 g (44 mMol) $(Et_2N)_2BCl$ wurden mit 10 g (50 mMol) SbF_3 1 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Neben unverändertem Ausgangsmaterial zeigte das ^{11}B-NMR-Spektrum dann nur Spuren von $(Et_2N)_2BF$ und $(Et_2N\text{-}BF_2)_2$ an. Nach einstündigem Erhitzen auf 85° mit weiteren 5 g SbF_3 waren schwarze Massen entstanden, die sich nur noch in konz. HCl langsam auflösten.

Darstellung von Bis(dialkylamino)-borfluoriden

Äquimolare Mengen von $B(NR_2)_3$ und $(R_2N\text{-}BF_2)_2$ wurden im Bombenrohr auf 170° erhitzt. Nach mehrtägigem Erhitzen wurden die Reaktionsprodukte fraktioniert. Tabelle 37 enthält die experimentellen Daten.

Tabelle 37 Gewinnung und Charakterisierung von Bis(dialkylamino)-borfluoriden $(R_2N)_2BF$

R	Ansatz [Mol]	Reakt. Zeit [Tage]	Ausbeute [g]	Ausbeute [%]	Kp [°C/Torr]	n_D^{20}
Me	0,07	6	9,3	56	27/18	-
Et	0,2	4	55	83	52/9	1,4187
Bu	0,04	4	18	77	140/9	1,4371

Bis(dimethylamino)-borfluorid zerfällt in drei Tagen zur Hälfte in die Ausgangsverbindungen und ist deshalb nie ganz rein. Bei der Destillation wurde (vielleicht durch Azeotrop-Bildung) immer etwas $B(NMe_2)_3$ mitgeschleppt. Bis(diäthylamino)- und Bis(dibutylamino)-borfluorid sind stabil.

$C_8H_{20}BFN_2$ (174,2)	C	6,110	12,255 mg	54,74	55,21
	H	6,110	6,255 mg	11,46	11,58
	B	41,4	2,44 mg	5,89	6,21
	N	212,6	24,75 ml	16,29	16,09
	F	276,6	29,47 mg	10,65	10,91
$C_{16}H_{36}BFN_2$ (286,4)	C	4,011	9,845 mg	66,99	67,13
	H	4,011	4,412 mg	12,31	12,68
	B	766,0	26,45 ml	3,74	3,78
	N	6,272	0,559 cm^3	9,77	9,79
	F	212,4	192,7 mg	6,58	6,64

Reaktion von $(Et_2N)_2BF$ mit LiMe

Zu 6,12 g (35 mMol) $(Et_2N)_2BF$ wurden in Äther bei -10° langsam 40 mMol LiMe-Lösung getropft. Nach Abfritten und Abziehen des Äthers fiel $LiNEt_2$ aus. Durch Zugabe von n-Pentan wurde es vom fl. Produkt abgetrennt. Die Destillation ergab 3,8 g (65% d.Th.) $MeB(NEt_2)_2$ vom $Kp_{14} = 72°$, $n_D^{20} = 1,4332$.

$C_9H_{23}BN_2$ (170,2)	C	2,668	6,136 mg	62,77	63,54
	H	2,668	3,207 mg	13,45	13,63
	B	68,1	4,15 mg	6,09	6,36
	N	175,3	20,96 ml	16,77	16,47

Reaktion von $(Et_2N)_2BF$ mit $LiAlH_4$

1,74 g (10 mMol) $(Et_2N)_2BF$ wurden in 10 ml Äther bei 0^0 mit 2,5 mMol einer 0,41 m Ätherlösung von $LiAlH_4$ versetzt. Nach Abziehen des Äthers verblieb ein Öl, das nach Zugabe von n-Pentan einen gallertartigen Niederschlag abschied, welcher abgefrittet wurde. Das Filtrat lieferte 0,75 g (48% d.Th.) $(Et_2N)_2BH$ vom $Kp_8 = 43^0$, das NMR-spektroskopisch identifiziert wurde.

Reaktion von $(Et_2N)_2BF$ mit $AlCl_3$

Zu einer Lösung von 1,74 g (10 mMol) $(Et_2N)_2BF$ in 5 ccm Benzol wurde ein beträchtlicher Überschuß von $AlCl_3$ gegeben und kurz auf 80^0 erhitzt. Der abgefrittete Niederschlag enthielt $F^{\ominus}$. Das Filtrat ergab bei der Destillation 0,9 g (47% d.Th.) $(Et_2N)_2BCl$ vom $Kp_{11} = 84^0$. Identifizierung: NMR-spektroskopisch.

Reaktion von $(Me_2N)_2BF$ mit HCl

2,0 g (17 mMol) frisch destilliertes $(Me_2N)_2BF$ wurden in 5 ccm Äther bei -78^0 unter Rühren mit 34 mMol einer 0,725 m HCl-Lösung in Äther versetzt. Es bildeten sich 3,23 g (84% d.Th.) unlösliches mikrokristallines $[(Me_2NH)_2BFCl]Cl$ vom Fp. 124^0. Die gemessenen $\delta^{11}B$-Werte sind in Wasser -2,7 ppm (I_{BF} = 41 Hz) und in Chloroform -6,3 ppm (I_{BF} = 48 Hz). In wäßriger Lösung war nach 10 Min. bei 60^0 nur noch das Signal der Borsäure zu sehen.

$C_4H_{14}BCl_2FN_2$ (190,9)	B	63,7	3,43 mg	5,39	5,67
	Cl	172,7	17,95 ml	36,85	37,15
	F	254,1	23,97 mg	9,44	9,95
	N	10,045	1,384 cm^3	14,62	14,67

Reaktion von $(Et_2N)_2BF$ mit HCl

a) mit 2 Mol HCl

1,74 g (10 mMol) $(Et_2N)_2BF$ wurden in Äther bei 0^0 mit 20 mMol 0,725 m ätherischer HCl tropfenweise versetzt. Es fielen 1,04 g (96% d.Th.) Diäthylammoniumchlorid vom Fp. 225^0 aus. Beim Abziehen des Äthers färbte sich das Filtrat schwarzbraun. Das ^{11}B-NMR-Spektrum des Filtrats zeigte Et_2N-$BFCl$ (-24,4 ppm) als Hauptsignal an. Daneben lag Et_2N-BCl_2 und $(Et_2N$-$BF_2)_2$ vor. Bereits nach einem Tag war die Menge an Et_2N-BCl_2 größer

als die von Et_2N-BFCl. Die Isolierung reiner Komponenten mißlang.
Mit gleichen Mengen wie oben bei -40 bzw. -78° durchgeführte Versuche lieferten nach Abtrennen von 1,05 g Et_2NH·HCl eine dunkle Flüssigkeit, deren ^{11}B-NMR-Spektrum nur geringe Mengen an Et_2N-BFCl und Et_2N-BCl_2 erkennen ließ. Hingegen wies ein Dublett bei -6,0 ppm (I_{BF} = 67 Hz) auf $(Et_2N\text{-}BFCl)_2$ als Hauptprodukt hin. Zusätzlich traten zwischen -7 und 0 ppm mehrere Signale auf. Das Hauptzersetzungsprodukt absorbierte bei 0 ppm. Reine Produkte ließen sich nicht isolieren.
Die Umsetzung von 1,74 g (10 mMol) $(Et_2N)_2BF$ mit 20 mMol einer 0,35 m HCl-Lösung in Benzol bei 0° lieferte 0,91 g (83% d.Th.) Et_2NH·HCl. Die nach Abziehen des Benzols verbleibende Flüssigkeit erstarrte innerhalb weniger Tage. ^{11}B-NMR-spektroskopisch waren Et_2N-BFCl und $(Et_2N\text{-}BFCl)_2$ neben Verunreinigungen nachweisbar. Diese ließen sich durch Destillation bei 100° Ölbadtemperatur (1 Torr) nicht abtrennen.

b) mit 3 Mol HCl

Zu 65 mMol HCl in Äther tropften bei 0° unter Rühren 3,20 g (18,4 mMol) $(Et_2N)_2BF$ in 20 ccm Äther. Von 2,15 g Et_2NH·HCl (Fp. 226°) wurde abfiltriert und der Äther bei 0° abgezogen. Es blieben 2,65 g (83% d.Th.) eines braunen Öles zurück, das sich schon im Kühlschrank zersetzte und bei etwa -20° erstarrte. Das ^{11}B-NMR-Spektrum der frisch dargestellten Probe zeigte keine Verunreinigungen neben dem Dublett des Et_2NH·$BFCl_2$ (-7,1 ppm, I_{BF} = 68 Hz). Eine Reinigung des Produktes durch Umfällen, Umkristallisieren oder Destillieren mißlang. Deshalb wurde das Rohprodukt analysiert. Umsetzungen in Benzol ergaben schlechtere Resultate.

$C_4H_{11}BCl_2FN$ (173,9)	B	55,9	3,75 mg	6,65	6,22
	Cl	161,2	17,95 ml	39,45	40,81
	F	223,1	22,65 mg	10,02	10,93
	N	9,481	0,676 cm³	7,60	8,06

Versuch zur Darstellung von Et_2N-BFCl durch Komproportionierung

195,5 mg (0,8 mMol) $[F_2B\text{-}NEt_2]_2$ und 249 mg (1,6 mMol) $Cl_2B\text{-}NEt_2$ wurden in ein NMR-Röhrchen eingeschmolzen. Das ^{11}B-NMR-Spektrum zeigte keine Reaktion an. Nach 5 Tagen bei 200° waren ganz schwach die Signale von Et_2N-BFCl (-24,6 ppm) und $(Et_2N\text{-}BFCl)_2$ (-6,0 ppm, I_{BF} = 67 Hz) zu sehen.

V. Diborylamine

Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die Disilazane $Me_3Si-NH-SiMe_3$ [133], $Me_3Si-NMe-SiMe_3$ [134] und $EtMe_2Si-NH-SiMe_2Et$ [135] wurden nach Standardverfahren aus Trialkylchlorsilan und Ammoniak bzw. Methylamin gewonnen. Die Silylaminoborane $Me_2B-NH-SiMe_3$, $Et_2B-NH-SiMe_3$, $Me_2N-BMe-NH-SiMe_3$ wurden durch partielle Disilazan-Spaltung [36] und $MeB(NMe-SiMe_3)_2$ sowie $Me_2B-N(SiMe_3)_2$ durch Umsetzung des entsprechenden Methylborbromids mit dem N-metallierten Silazan [36] dargestellt.

Die Alkylbor-bis(monoalkylamide) $MeB(NHMe)_2$ [136] und $EtB(NHMe)_2$ entstanden bei der Aminolyse von Alkylbordihalogeniden.

Äthylbor-bis(monomethylamid)

Zu einem Überschuß an $MeNH_2$ in 500 ml n-Pentan wurden in 1 Std. bei -78° 12 g (108 mMol) $EtBCl_2$ getropft. Es bildete sich zunächst ein öliger, dann sehr harter Niederschlag. Nach einstündigem Rühren bei Zimmertemperatur wurde abgefrittet, das Pentan abdestilliert, wonach ohne Vorlauf 4,0 g (40% d.Th.) $EtB(NHMe)_2$ vom Kp_{50} = 47-48°, n_D^{20} = 1,4255, übergingen. Im flüssigen Rückstand befand sich B-Triäthylborazol, das im ^{11}B-NMR-Spektrum erkannt wurde.

$C_4H_{13}BN_2$ (99,98)

C	2,941	5,144 mg	47,73	48,05
H	2,941	3,723 mg	14,16	13,11
B	176,4	17,69 ml	10,85	10,82
N	111,2	21,92 ml	26,98	28,02

Mol.-Gew.: gef. 105,8
(73,4 mg, ΔT = 0,161°, 25 ml Benzol)

Dimethylbor-amid [116]

Zu 0,5 g (29 mMol) NH_3 wurden bei -78° 4,0 g (35 mMol) Me_2B-NEt_2 gegeben. Es bildete sich ein weißer Niederschlag, der beim Auftauen in Lösung ging. Über einen Rückflußkühler wurde entweichendes Me_2B-NH_2 in auf -78° gekühlte Fallen destilliert. Die erste Fraktion enthielt zur Hälfte NH_3 (NMR-spektroskopisch bestimmt). Die zweite Fraktion war sauber. Gesamtausbeute 0,45 g (27% d.Th.). Zurück blieben $HNEt_2$ und viel Me_2B-NEt_2.

Dimethylbor-monomethylamid [46]

Zu einem großen Überschuß von $MeNH_2$ wurden unter Rühren bei -78° 26 g (0,22 Mol) Me_2BBr getropft. Die Reaktion verlief extrem heftig. Sie bildete einen Niederschlag, der beim Auftauen in Lösung ging. Durch langsames Erwärmen wurde alles $MeNH_2$ ausgetrieben. Die Destillation des Produktes begann erst, als der verbleibende Festkörper bei 150° schmolz. Es hinterblieb ein wasserlöslicher weißer Rückstand. Zwischen 25 und 35° gingen dabei 13 g (85% d.Th.) sehr reines Me_2B-NHMe über.

Diäthylbor-monomethylamid

In 19,0 g (134 mMol) Et_2B-NEt_2 wurde langsam $MeNH_2$ eingeleitet. Die Flüssigkeit erwärmte sich anfänglich und wurde danach auf 90° erhitzt. In 4 Std. destillierten über eine Vigreux-Kolonne 7 g (71% d.Th.) Et_2NH ab. Destillation der verbleibenden Flüssigkeit lieferte neben wenig Et_2NH 9,5 g (72% d.Th.) Et_2B-NHMe vom $Kp_{720} = 101°$, $n_D^{20} = 1,4149$.
Die Verbindung kristallisierte beim Stehen in einigen Wochen durch und bildete ein Dimeres, das sich schon bei 30° wieder völlig zum Monomeren verflüssigte. In Lösungsmitteln war die Verbindung bei Zimmertemperatur monomer. Molekulargewichtsbestimmung in Benzol bei 5° zeigte die Monomerisierung des Dimeren in Lösung ebenfalls an:
Einwaage 305,1 mg Dimeres, 25 ccm Benzol.
Δt (sofort) = 0,416°, Δt (nach 3 Std) = 0,653°
Mol.-Gew. (sofort) = 171, Mol.-Gew. (nach 3 Std) = 108
Mol.-Gew. berechnet für Monomeres 99,0, für Dimeres 198,0.

$C_5H_{14}BN$ (99,00)	C	2,795	6,212 mg	60,65	60,66
	H	2,795	3,459 mg	13,85	14,25
	B	463,2	45,71 ml	10,68	10,93
	N	4,720	0,645 cm^3	14,51	14,15

Tetramethyldiborylamin

Bei -78° wurden 48 g (0,4 Mol) Me_2BBr und 38 g (0,2 Mol) $(EtMe_2Si)_2NH$ im Einschlußrohr vereinigt. Nach Abschmelzen wurde 1 Std. auf 50-70° erwärmt. Sehr sorgfältige Fraktionierung ergab etwas BMe_3, einen beträchtlichen Vorlauf, der wenig Me_2BBr und viel Diborylamin enthielt, sodann 12,6 g (63% d.Th.) Me_2B-NH-BMe_2 vom $Kp_{720} = 71-72°$, und nach kurzer Zwischenfraktion

54 g (82% d.Th.) $EtMe_2SiBr$ vom $Kp_{720} = 105\text{-}110^0$. Der flüssige Rückstand enthielt etwas Disilazan.

$C_4H_{13}B_2N$ (96,79)	C	4,578	8,15 mg	48,58	49,62
	H	4,578	5,24 mg	12,81	13,54
	C/H			3,77	3,68
	B	41,9	8,65 ml	22,35	22,38
	N	1,939	0,248 cm^3	14,12	14,47

Tetraäthyldiborylamin

97,5 g (935 mMol) Et_2BCl wurden unter Wasserkühlung in 1 Std. zu 74,6 g (463 mMol) $(Me_3Si)_2NH$ getropft. Bei maximal 110° Ölbadtemperatur destillierten in 2 Std. über eine kleine Kolonne 66 g (65% d.Th.) Me_3SiCl ab. Fraktionierung des Produktes gab 9 g Vorlauf (stark $Et_2B\text{-}NH\text{-}SiMe_3$-haltig) und 39,0 g (55% d.Th.) $Et_2B\text{-}NH\text{-}BEt_2$ vom $Kp_9 = 56\text{-}58^0$, $n_D^{20} = 1{,}4278$.

$C_8H_{21}B_2N$ (152,90)	C	2,954	6,445 mg	59,54	62,84
	H	2,954	3,734 mg	14,14	13,84
	B	549,8	72,26 ml	14,22	14,15
	N	3,374	0,310 cm^3	9,73	9,16
	Mol.-Gew.	145,4	0,217°	155,6	152,9

Pentamethyldiborylamin

a) aus $Me_2B\text{-}NHMe$. 2,5 g (36 mMol) $Me_2B\text{-}NHMe$ wurden in Äther bei 0° mit LiMe-Lösung metalliert. Bis zum Ende der Methanentwicklung (420 ccm = 52% d.Th.) wurden 40 mMol LiMe benötigt. Die metallierte Lösung wurde in 30 Min. zu 4,4 g (36 mMol) Me_2BBr in Äther getropft. Dabei entwich einiges BMe_3, das an der Luft verbrannte. Vom zurückbleibenden LiBr wurde im Vakuum alle Flüssigkeit abgezogen und die geringe Menge Destillat noch einmal bei 20°/10 mm umkondensiert. Es blieben 0,3 ml Produkt, die zu 20% mit $(MeB\text{-}NH)_3$ verunreinigt waren (^{11}B-NMR-Kontrolle).

b) aus $Me_3Si\text{-}NMe\text{-}SiMe_3$. 12,5 g (104 mMol) Me_2BBr und 9,1 g (52 mMol) $(Me_3Si)_2NMe$ wurden im Einschlußrohr 20 Std. auf 50° erhitzt. Dabei entstand BMe_3 und $(MeB\text{-}NMe)_3$. Fraktionierung der Produkte ergab nach 12,6 g (79% d.Th.) Me_3SiBr vom $Kp_{720} = 79^0$ 2,0 g (34% d.Th.) $Me_2B\text{-}NMe\text{-}BMe_2$ vom $Kp_{720} = 104\text{-}107^0$, welches an der Luft raucht und selbstentzündlich ist.

$C_5H_{15}B_2N$ (110,82)	C	3,77	6,07 mg	43,94 x)	54,25
	H	3,77	3,59 mg	10,66 x)	13,66
	C/H			4,11	3,97
	B	64,0	11,27 ml	19,06	19,55
	N	81,0	6,95 ml	12,02	12,64

x) vgl. S. 101.

N-Methyl-tetraäthyldiborylamin

18,5 g (190 mMol) Et_2B-NHMe wurden bei 0° in 20 Min. mit 200 mMol LiMe-Lösung in Äther metalliert. Dabei trat starker Geruch nach BMe_3 auf und es entwichen 1200 ccm (30% d.Th.) Methan. In 40 Min. wurde die metallierte Lösung zu 17,0 g (170 mMol) Et_2BCl in Äther bei 0° getropft. Nach Abfritten vom LiCl und Abziehen des Äthers, ergab die Fraktionierung 7 g Vorlauf, der hauptsächlich Et_2B-NHMe enthielt. Bei 65-68°/8 mm gingen 2,0 g (10% d.Th.) Et_2B-NMe-BEt_2 über, welches selbstentzündlich ist.

$C_9H_{23}B_2N$ (166,94)	C	3,301	7,636 mg	63,13	64,75
	H	3,301	4,030 mg	13,66	13,87
	B	112,4	14,28 ml	12,70	12,96
	N	128,0	7,36 ml	8,05	8,38

B,B'-Dimethyl-B,B'-bis(dimethylamino)-diborylamin

14,7 g (140 mMol) $MeB(NMe_2)Cl$ wurden mit 10,0 g (62 mMol) $(Me_3Si)_2NH$ zusammen 18 Std. bei einer Badtemperatur von 100° unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen von Me_3SiCl wurde fraktioniert. Nach einem Vorlauf, der viel B-Trimethylborazol enthielt, gingen bei 76-80°/13 mm 4,1 g (42% d.Th.) $Me(Me_2N)B$-NH-$B(NMe_2)Me$ über. Im Rückstand verblieb ein unlösliches, B- und N-haltiges Pulver, vermutlich ein polymeres Borazin.

$C_6H_{19}B_2N_3$ (154,90)	C	3,444	5,592 mg	44,31	46,53
	H	3,444	3,667 mg	11,91	12,35
	B	84,5	10,73 ml	13,72	13,96
	N	4,958	1,181 cm^3	26,85	27,16

Darstellungsversuch von Me_2N-BMe-NH-BMe_2

a) Zu 4,4 g (28 mMol) Me_2N-BMe-NH-$SiMe_3$ wurden bei -30° unter Rühren langsam 3,4 g (30 mMol) Me_2BBr getropft. In sehr heftiger Reaktion bildete sich ein farbloser Niederschlag. Ein sofort aufgenommenes ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte, daß alles Silylaminoboran zu Trimethylbromsilan abreagiert hatte. Tieftemperatur-Vakuum-Destillation ergab ein 1:1-Gemisch aus Me_3SiBr und Me_2B-NMe_2. Zurück blieb ein B- und N-haltiger Niederschlag, der vermutlich (wie aus der Stöchiometrie folgt) polymeres $(MeB\text{-}NH)_x$ ist. Das ^{11}B-NMR-Spektrum des in Benzol aufgeschlämmten Rückstandes zeigte sehr wenig $(MeB\text{-}NH)_3$.

b) Zu 8,3 g (65 mMol) Me_2B-NH-$SiMe_3$ wurden unter Rühren und Wasserkühlung 7,5 g (72 mMol) $MeB(NMe_2)Cl$ getropft. Bis zum Ende der Reaktion wurde 3 Std. gerührt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigte Me_3SiCl, Me_2B-NMe_2 und $(MeB\text{-}NH)_3$ an. Die Destillation ergab bei 55-65° ein 1:1-Gemisch von Me_3SiCl und Me_2B-NMe_2 und bei 130° $(MeB\text{-}NH)_3$.

Darstellungsversuch von Me_2N-BMe-NH-BEt_2

Zu 5,6 g (36 mMol) Et_2B-NH-$SiMe_3$ wurden 3,8 g (36 mMol) $MeB(NMe_2)Cl$ getropft. ^{1}H-NMR-Spektroskopie zeigte, daß nach 5 Std. Rühren bei Raumtemperatur die Reaktion beendet war. Im Wasserstrahlvakuum wurden die flüchtigen Anteile abgezogen; sie erwiesen sich als ein Gemisch aus Et_2B-NMe_2, Me_3SiCl und $(MeB\text{-}NH)_3$, die bei der Destillation nur unvollständig zu trennen waren. Es blieb nahezu kein Rückstand.

Umsetzung von $MeB(NMe\text{-}SiMe_3)_2$ mit 2 Mol Me_2BBr

Zu 5,2 g (23 mMol) $MeB(NMe\text{-}SiMe_3)_2$ wurden bei 0° langsam 5,5 g (45 mMol) Me_2BBr getropft. Das Gemisch erwärmte sich leicht, die Reaktion war sofort vollständig abgelaufen. Es trat starker Geruch nach BMe_3 auf. Der bei 0° im Wasserstrahlvakuum flüchtige Anteil enthielt neben BMe_3 vorwiegend Me_3SiBr. Zurück blieb ein Gemisch aus $(MeB\text{-}NMe)_3$ und Me_2B-NMe-BMe_2, wovon das letztere langsam in BMe_3 und $(MeB\text{-}NMe)_3$ zerfiel (^{11}B-NMR-spektroskopischer Befund).

Umsetzung von $MeB(NMeLi)_2$ mit 2 Mol Me_2BBr

Zu 6,0 g (70 mMol) $MeB(NHMe)_2$ wurde bei -40° 2,33 n-LiMe-Lösung in Äther getropft. Die CH_4-Entwicklung hörte nach Zugabe von 70 mMol LiMe bei

1010 ccm (33% d.Th.) auf. Es wurden insgesamt 95 mMol LiMe eingesetzt, dann bei -40° 12,5 g (105 mMol) Me_2BBr zugegeben. Beim Auftauen entwich viel BMe_3. Nach Abziehen des Äthers und Zugabe von n-Pentan wurde vom LiBr abgefrittet und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Es hinterblieb reines $(MeB-NMe)_3$ in quantitativer Ausbeute.

Umsetzung von Li_3N mit 3 Mol Me_2BBr

2,3 g (60 mMol) frisch gemahlenes Li_3N und 24 g (20 mMol) Me_2BBr wurden im Einschlußrohr 6 Std. auf 70° erwärmt. Nach dem Öffnen des Rohrs entwich etwas BMe_3. 21 g Me_2BBr sowie praktisch unverändertes Li_3N wurden zurückgewonnen.

Umsetzung von $Me_2B-N(SiMe_3)_2$ mit 2 Mol Me_2BBr

4,1 g (20 mMol) $Me_2B-N(SiMe_3)_2$ und 4,9 g (40 mMol) Me_2BBr wurden im Einschlußrohr 6 Std. auf 90° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohrs entwich sehr viel BMe_3, das verbrannte. Ein ^1H-NMR-Spektrum zeigte, daß nicht alles Ausgangsprodukt abreagiert hatte. Ölpumpendestillation ergab die im Folgenden durch ihre chemischen Verschiebungen charakterisierten Produktgemische:

1.) 25°/1 mm — BMe_3, Me_3SiBr, $Me_2B-N(SiMe_3)_2$ sowie
wenig I (^1H -0,24 ppm, ^{11}B -38,4 ppm)
sehr viel II (^1H -0,30 u. -0,67 ppm, ^{11}B -58,0 ppm)
viel III (^1H -0,78 ppm, ^{11}B -63,8 ppm)

2.) 25-50°/1 mm — wenig BMe_3, Me_3SiBr, $Me_2B-N(SiMe_3)_2$ sowie
viel I (^1H -0,24 ppm, ^{11}B -38,4 ppm)
viel II (^1H -0,30 u. -0,67 ppm, ^{11}B -58,0 ppm)
mäßig viel III (^1H -0,78 ppm, ^{11}B -63,8 ppm)

3.) Rückstand:
viel IV (^1H -0,27 ppm, ^{11}B -36,5 ppm)
viel II (^1H -0,30 u. -0,67 ppm, ^{11}B -58,0 ppm).

Die Zuordnung der ^1H- und ^{11}B-NMR-Signale ergab sich auf Grund der Mengenverhältnisse und führt zu folgenden Zuordnungen:

I $(MeB-NSiMe_3)_2$ III $(Me_2B)_3N$

II $(Me_2B)_2N-SiMe_3$ IV $(MeB-NSiMe_3)_3$

Thermische Zersetzung von $Et_2B\text{-}NH\text{-}BEt_2$

Die thermische Zersetzung von $Et_2B\text{-}NH\text{-}BEt_2$ wurde mit und ohne Katalysatoren mit Hilfe der ^{11}B-Kernresonanz verfolgt.

Die Reinsubstanz war nach 18 Std. bei 160° zu einem Drittel zersetzt. Bei 120° war nach 18 Std. weniger als ein Viertel zerfallen. Von den Katalysatoren wurden jeweils 10 Vol.% zugesetzt.

In Gegenwart von NEt_3, PPh_3 und $SnCl_4$ zerfiel $Et_2B\text{-}NH\text{-}BEt_2$ bei 120° genau so schnell wie ohne Zusatz.

Bei Zugabe von NH_4Cl tauchte schnell das Signal von $Et_2B\text{-}NH_2$ auf, das dann während der ganzen Zeit in gleicher Größe bestehen blieb. Nach 2 Std. bei 120° entsprachen sich die Signale von BEt_3, $Et_2B\text{-}NH\text{-}BEt_2$ und $(EtB\text{-}NH)_3$, die Substanz war also zu zwei Dritteln zersetzt.

Mit $SiCl_4$ als Katalysator tauchte schnell das Signal von Et_2BCl auf, das sich später wieder verkleinerte. Der Zerfall verlief ebenso rasch wie in Gegenwart von NH_4Cl.

Mit $SbCl_5$ bildete sich unter Erwärmung ein braunes, unlösliches Produkt, das anfangs keine Zersetzung auslöste. Nach 4 Std. bei 120° wurde das Signal von Et_2BCl schwach sichtbar. Nach 18 Std. bei 120° war alles Diborylamin zerfallen.

Et_2BCl und Et_2BBr lösten schon bei Raumtemperatur langsame Zersetzung aus, vgl. S. 118 f.

Reaktion von $Et_2B\text{-}NH\text{-}BEt_2$ mit Bor-Verbindungen

Das Diborylamin und die entsprechende Bor-Verbindung wurden jeweils in äquimolaren Mengen zusammen im NMR-Röhrchen eingeschmolzen, und der Reaktionsverlauf bis zum vollständigen Verschwinden des Diborylamins NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Reaktionsprodukte sind in der Tabelle 6, S. 22 zu entnehmen. Tabelle 38 gibt die Reaktionsbedingungen wieder.

Tabelle 38 Reaktion von Et_2B-NH-BEt_2 mit Bor-Verbindungen

Borverbindung	Menge [mg]	$(Et_2B)_2NH$ [mg]	Ansatzgröße [mMol]	Temp. [°C]	Reakt. Dauer [Min.]
BCl_3	270	410	2,3	0	0
BBr_3	900	550	3,6	0	0
$MeBBr_2$	455	375	2,45	0	0
$MeB(NMe_2)_2$	175	230	1,5	70	15
$MeB(NMe_2)Cl$	120	175	1,15	70	60
$B(NMe_2)_3$	290	310	2,05	70	1200
$ClB(NMe_2)_2$	175	200	1,3	20	5
Cl_2B-NEt_2	430	430	2,8	70	15
$B(SMe)_3$	100	100	0,65	70	300

Reaktion von Et_2B-NH-BEt_2 mit BF_3

In 1,53 g (10 mMol) Et_2B-NH-BEt_2 wurde bei 0° ein Überschuß an BF_3 langsam eingeleitet. Dann wurden im Vakuum 1,2 g (68 %) Et_2BF abgezogen. Sublimation des Rückstandes bei 50°/10 mm ergab 0,25 g (57 % d.Th.) $(FB\text{-}NH)_3$ vom Fp. 109° [137]. Im Rückstand verblieb ein gelber, unlöslicher $F^{\ominus}$-haltiger Festkörper, der wahrscheinlich polymeres $(FB\text{-}NH)_x$ ist.

Reaktion von Et_2B-NH-BEt_2 mit $MeB(OMe)_2$

2,4 g (27 mMol) $MeB(OMe)_2$ und 4,1 g (27 mMol) Et_2B-NH-BEt_2 wurden 3 Std. auf 80° erhitzt. Destillation der Produkte ergab 3,6 g (67 %) Et_2B-OMe vom Kp_{720} = 82-88° (vgl. S. 125) und 0,8 g (73 %) $(MeB\text{-}NH)_3$ vom Kp_{720} = 125-130°.

Reaktion von Diborylaminen mit Dialkylborhalogeniden

Es wurden Tetraalkyldiborylamin und Dialkylborhalogenid in verschiedenen Mengenverhältnissen miteinander vermischt und NMR-spektroskopisch vermessen.

Mischungen aus Me_2B-NH-BMe_2 bzw. Et_2B-NH-BEt_2 mit Me_2BBr zeigten im ^{11}B-NMR-Spektrum nur ein Signal. Dessen Lage ließ sich durch Wahl des Mengenverhältnisses von der des reinen Diborylamins zu der des reinen Me_2BBr verschieben.

Dagegen zeigten Mischungen aus Et_2BCl bzw. Et_2BBr und $Et_2B-NH-BEt_2$ im ^{11}B-NMR-Spektrum getrennte und lagekonstante Signale. Daß trotzdem eine Wechselwirkung stattfindet, zeigt die beschleunigte Zersetzung des Diborylamins. Schon nach 1 Std. bei Zimmertemperatur waren jeweils die Signale von BEt_3 und $(EtB-NH)_3$ deutlich sichtbar, und nach einigen Tagen war alles zersetzt.

Vergleichsversuch. Me_2BBr und Me_2B-NEt_2 wurden in wechselnden Mengenverhältnissen gemischt. Die ^{11}B-NMR-Signale blieben getrennt, und erst bei größerem Überschuß an Me_2B-NEt_2 wurde das Signal des Me_2BBr um einige ppm positiv verschoben.

Hydrolyse von $Et_2B-NH-BEt_2$

65 mg (3,6 mMol) H_2O und 550 mg (3,6 mMol) $Et_2B-NH-BEt_2$ wurden 5 Std. auf 70° erwärmt, bis das ^{11}B-NMR-Spektrum der zugeschmolzenen Probe nur mehr das Signal von $Et_2B-O-BEt_2$ zeigte.

Reaktion von $Et_2B-NH-BEt_2$ mit Äthylmercaptan

120 mg (1,95 mMol) EtSH und 300 mg (1,95 mMol) $Et_2B-NH-BEt_2$ wurden vereinigt. Daraufhin zeigte das B-NMR-Spektrum [11] drei etwa gleich große Signale von Et_2B-SEt, Et_2B-NH_2 und $Et_2B-NH-BEt_2$.

Reaktion zwischen $Me_2B-NH-BMe_2$ und Methylmercaptan

a) Zu etwa 75 mg (5 mMol) NH_3 wurden bei -78° im NMR-Röhrchen 440 mg (5 mMol) Me_2B-SMe gefügt. Im zugeschmolzenen Rohr bei Zimmertemperatur zeigte das ^{11}B-NMR-Spektrum kein Me_2B-SMe mehr, jedoch vorwiegend Me_2B-NH_2 sowie etwas $Me_2B-NH-BMe_2$.

b) Zu 0,3 g Me_2B-NH_2 wurde bei -78° ein Überschuß an Me_2B-SMe gegeben. Nach Zuschmelzen zeigte das ^{11}B-NMR-Spektrum kein Me_2B-NH_2 mehr, dafür viel $Me_2B-NH-BMe_2$ und überschüssiges Me_2B-SMe.

Reaktion von Et_2B-NH_2 mit HCl

a) Zu 0,43 g (5 mMol) Et_2B-NH_2 wurden in Äther bei 0° 5 mMol ätherische HCl getropft. Es bildete sich nur sehr wenig weißer Niederschlag. Das ^{11}B-NMR-Spektrum der Lösung zeigte nur ein Signal bei -5 ppm, welches einem $Et_2B-NH_2 \cdot HCl$ zugeordnet wird.

b) Zu dieser Lösung wurden weitere 5 mMol HCl-Lösung getropft. Nun fiel NH_4Cl aus, und in der Lösung war nur mehr das ^{11}B-NMR-Signal von Et_2BCl zu erfassen.

Reaktion von Et_2B-NH-BEt_2 mit HCl

a) Zu 1,52 g (9,9 mMol) Et_2B-NH-BEt_2 in Äther wurden bei 0^0 langsam 9,9 mMol ätherischer 0,9n-HCl getropft. Es fiel sofort ein Niederschlag aus, der nur Spuren Bor enthielt und IR-spektroskopisch als NH_4Cl identifiziert wurde. Die Lösung enthielt laut ^{11}B-NMR-Spektrum vorwiegend Ausgangsprodukt sowie Et_2BCl und Spuren von Et_2B-NH_2·HCl.

b) Bei demselben Ansatz wie oben mit 19,8 mMol HCl wurde etwa die doppelte Menge an NH_4Cl gebildet (Cl gef. 65,0%, ber. 66,2%). Das ^{11}B-NMR-Spektrum der Lösung zeigte vorwiegend Et_2BCl und etwas Ausgangsmaterial an.

c) In einem dritten Ansatz mit 29,7 mMol HCl wurden 0,50 g (97% d.Th.) NH_4Cl gebildet. Das gebildete Et_2BCl ging bei der Destillation zum Teil mit dem Äther über. Rein gewonnen wurden 1,05 g (51% d.Th.).

Reaktion von Et_2B-NH-BEt_2 mit Diisopropylamin

150 mg (1,55 mMol) $HNPr^i_2$ und 230 mg (1,55 mMol) Et_2B-NH-BEt_2 wurden im NMR-Röhrchen eingeschmolzen und 5 Std. auf 70^0 erhitzt. Dann zeigte das ^{11}B-NMR-Spektrum nur noch die Signale von Et_2B-NH_2 bei -48,6 ppm und von Et_2B-NPr^i_2 bei -46,4 ppm.

Reaktion von Et_2B-NH-BEt_2 mit Ammoniak

In 3,2 g (21 mMol) Et_2B-NH-BEt_2 wurde langsam NH_3 eingeleitet. Die Reaktion verlief rasch und unter starker Erwärmung. Nachdem ein NH_3-Überschuß eingeleitet war, ergab die Destillation 2,6 g (74% d.Th.) Et_2B-NH_2 [138] vom $Kp_{720} = 72-75^0$.

Reaktion von Et_2B-NH-BEt_2 mit Me_3Si-NH-$SiMe_3$

Es wurden 425 mg (2,65 mMol) Me_3Si-NH-$SiMe_3$ und 405 mg (2,65 mMol) Et_2B-NH-BEt_2 in ein NMR-Röhrchen eingeschmolzen. Nach einwöchigem Erhitzen auf 70^0 war keine Veränderung des ^{11}B-NMR-Spektrums festzustellen.

Reaktion von $Et_2B-NH-BEt_2$ mit $Me_3Si-NHMe$

285 mg (2,75 mMol) $Me_3Si-NHMe$ [139] und 405 mg (2,65 mMol) $Et_2B-NH-BEt_2$ wurden im NMR-Röhrchen 1 Std. auf 70° erhitzt. Dann waren nur noch die ^{11}B-NMR-Signale von $Et_2B-NH-SiMe_3$ [36] bei -52,7 ppm und $Et_2B-NHMe$ bei -46,8 ppm zu erkennen.

Reaktion von $Et_2B-NH-BEt_2$ mit Ph_2P-NMe_2

120 mg (0,55 mMol) Ph_2P-NMe_2 [140] und 85 mg (0,55 mMol) $Et_2B-NH-BEt_2$ wurden im NMR-Röhrchen eingeschmolzen. Nach 3 Tagen bei 70° war im ^1H-NMR-Spektrum das Dublett der $P-NMe_2$-Gruppe durch das Singulett der $B-NMe_2$-Gruppe ersetzt und im ^{11}B-NMR-Spektrum nur noch ein breites Signal bei -45,9 ppm zu sehen. Im ^{31}P-NMR-Spektrum war das Signal von Ph_2P-NMe_2 verschwunden und ein neues Signal bei -23,2 ppm ($Ph_2P-NH-BEt_2$) aufgetaucht.

Reaktion von $Et_2B-NH-BEt_2$ mit $MeS-NMe_2$

Es wurden etwa äquimolare Mengen von $Et_2B-NH-BEt_2$ und stark verunreinigtem $MeS-NMe_2$ [21] vereinigt. Nach 6 Std. bei 70° waren das ^{11}B-NMR-Signal des Diborylamins verschwunden und hauptsächlich zwei Signale bei -45,9 ppm (Et_2B-NMe_2) und -48,5 ppm ($Et_2B-NH-SMe$) entstanden.

Reaktion von $Et_2B-NH-BEt_2$ mit EtMgBr

Die Grignard-Lösung wurde unter sorgfältigem Luftausschluß bereitet, das Magnesium wurde dabei mit wenig Äthylendibromid aktiviert. Zu 5,3 g (34,6 mMol) $Et_2B-NH-BEt_2$ in Äther wurden 34,6 mMol 1,23n ätherischer EtMgBr-Lösung getropft. Es bildeten sich zwei Phasen, die sich in der Wärme mischten. Alles Flüchtige wurde abgezogen und der feste weiße Rückstand 1 ½ Std. bei 120° im Ölvakuum getrocknet. Redestillation der Flüssigkeit lieferte 2,9 g (85% d.Th.) BEt_3 vom Kp_{720} = 92-98°. Der Festkörper bestand aus 7,0 g (107% d.Th.) von fast reinem, solvatfreien $Et_2B-NH-MgBr$ vom Fp. > 300°.

$C_4H_{11}BBrMgN$ (188,27)	C	3,210	2,650 mg	22,53	25,51
	H	3,210	1,657 mg	5,78	5,89
	B	47,8	2,18 ml	4,94	5,74
	Mg	75,0	3,85 ml	12,45	12,92
	Br	134,2	7,55 ml	44,75	42,45

Reaktion von Et_2B-NH-BEt_2 mit Butyllithium

a) Zu 3,8 g (25 mMol) Et_2B-NH-BEt_2 in 50 ml Petroläther (40-80°) wurden langsam 25 mMol 2,3n BuLi-Lösung in n-Hexan getropft. In einer Zeitreaktion fiel ~1,5 g weißer Niederschlag aus, der sich als $Li(BEt_2Bu_2)$ erwies. Fp. 104°, $\delta^{11}B$ = 17,5 ppm.

$C_{12}H_{28}BLi$ (190,10)	C	2,616	7,05 mg	73,55	75,81
	H	2,616	3,36 mg	14,37	14,84
	C/H			5,12	5,10
	B	5,775	0,310 ml	5,81	5,69
	Li	48,5	2,51 ml	3,60	3,65

Das Filtrat lieferte beim Eindampfen etwa 3 g Flüssigkeit, die hochsiedende Kohlenwasserstoffe und viel Ausgangsprodukt enthielten. Außerdem zeigte das ^{11}B-NMR-Spektrum dieser Flüssigkeit zwei breite Signale bei +3 und -50 ppm, die zu dem Addukt Et_2B-NHLi-BEt_2Bu gehören könnten.

b) Zu 1,53 g (10 mMol) Et_2B-NH-BEt_2 wurden in Petroläther 20 mMol LiBu getropft. Der Niederschlag, der durch sein komplexes ^1H-NMR-Spektrum als reines $Li(BEt_2Bu_2)$ identifiziert wurde, wog 1,55 g (82% d.Th. bezogen auf Gl. (67) und (68), vgl. S. 27). Das Filtrat hinterließ nach dem Eindampfen 1,2 g einer zähen Flüssigkeit, die B, N, Li sowie Paraffin enthielt und im ^{11}B-NMR-Spektrum breite Signale bei ungefähr -50, -30 und 0 ppm zeigte.

VI. Darstellung von nur NMR-spektroskopisch untersuchten Verbindungen

1. Vierbindige Bor-Verbindungen

Die Tetraalkyloborate $LiBMe_4$ [141] und $NaBEt_4$ [142] wurden aus den Trialkylboranen [143] durch Einwirkung des entsprechenden Metallalkyls gewonnen.

Direkte Umsetzung entsprechender Boranderivate mit Trimethylamin ergab die Addukte $BR_3 \cdot NMe_3$ [143], $BHal_3 \cdot NMe_3$ [144], $EtBF_2 \cdot NMe_3$ [145] und $EtBCl_2 \cdot NMe_3$ [76]. Die Serie der BH_3-Addukte mit NH_3, NH_2R, NHR_2 und NR_3 (R = Me, Et) wurde aus Lithiumboranat und den entsprechenden Alkylammoniumchloriden dargestellt [146].

Lithium-tetra(monomethylamino)borat

LiNHMe wurde aus LiMe und einem Überschuß an H_2NMe in Äther bereitet. Zu seiner Lösung in THF wurde ein geringer Unterschuß an $B(NHMe)_3$ gegeben. Das ^{11}B-NMR-Spektrum der Lösung zeigte danach nur mehr das Signal von $Li[B(NHMe)_4]$ bei -0,2 ppm.

Diäthylborchlorid-Trimethylamin

Auf überschüssiges NMe_3 wurden bei -190° 5,2 g (50 mMol) Et_2BCl aufkondensiert. Das verbleibende freie NMe_3 wurde nach Abklingen der exothermen Reaktion in 4 Std. bei -40 bis -20° abgepumpt. Es hinterblieben 8,0 g (97%) $Et_2BCl \cdot NMe_3$ vom Fp. 28°.

$C_7H_{19}BClN$ (163,51)	C	3,365	6,218 mg	50,43	51,42
	H	3,365	3,510 mg	11,67	11,71
	B	151,5	9,65 ml	6,89	6,62
	Cl	30,5	1,90 ml	22,07	21,68
	N	3,696	0,285 cm^3	8,05	8,57

Diäthylborfluorid-Trimethylamin

Auf überschüssiges NMe_3 wurde bei -190° eine nicht bestimmte Menge Et_2BF aufkondensiert. Nach Auftauen und Reaktion bei -78° wurde 3 Std. lang das überschüssige NMe_3 abgezogen. Das verbleibende $Et_2BF \cdot NMe_3$ erstarrte unterhalb von 0° glasartig.

$C_7H_{19}BFN$ (147,06)	C	2,841	5,150 mg	49,47 x)	57,17
	H	2,841	3,091 mg	12,17 x)	13,03
	B	305,8	20,35 ml	7,20	7,36
	N	4,220	0,360 cm^3	9,07	9,53

x) vgl. S. 101.

2. Aminoborane

Bis(dialkylamino)-borane $(R_2N)_2BH$ wurden durch Reduktion der Bis(dialkylamino)-borchloride [22], Dialkylamino-borane R_2N-BH_2 durch Pyrolyse der Dialkylamin-Borane gewonnen.
B-alkylierte Borazole $(RB-NR')_3$ wurden über $(ClB-NMe)_3$ [147] dargestellt [148]. Alle anderen Borazole fielen im Rahmen der Untersuchungen über Diborylamine an.

Äthyl-diisopropylamino-borchlorid

Zu 46 g (450 mMol) $HNPr^i_2$ in 120 ml Chloroform wurden 11 g (100 mMol) $EtBCl_2$ getropft und 15 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Chloroforms wurden 50 ml n-Pentan zugesetzt und vom abgeschiedenen Salz abgefrittet. Destillation des Filtrats ergab 5,6 g (32% d.Th.) $EtB(NPr^i_2)Cl$ vom Kp_9 = 62-65°, n^{20}_D = 1,4415.

$C_8H_{19}BClN$ (175,53)	C	6,002	12,175 mg	55,36	54,74
	H	6,002	5,899 mg	11,00	10,91
	B	344,5	18,79 ml	5,90	6,16
	N	3,007	0,245 cm^3	8,52	7,98
	Cl	494,0	27,63 ml	19,83	20,20

3. Alkoxyborane

Tris(tert.-butoxy)-boran wurde durch Umesterung aus $B(OMe)_3$ und tert.-Butanol in 3,5% Ausbeute gewonnen [149].

Bis(tert.-butoxy)-äthylboran

18,1 g (240 mMol) tert.-Butanol und 19 g (240 mMol) Pyridin wurden in Chloroform bei -78° langsam mit 13 g (120 mMol) $EtBCl_2$ versetzt. Darauf wurde 11 Std. unter Rückfluß gekocht und dann das Chloroform abgezogen. Nach Zugabe von n-Pentan wurde vom kristallinen Niederschlag (Py·HCl) abgefrittet. Fraktionierung des Filtrats lieferte bei 43°/9 mm 6,5 g (29%) $EtB(OBu^t)_2$, n^{20}_D = 1,3968.

$C_{10}H_{23}BO_2$ (186,11)	C	3,165	7,444 mg	64,18	64,54
	H	3,165	3,505 mg	12,39	12,46
	B	600,5	32,25 ml	5,82	5,81

tert.-Butoxy-diäthylboran

9,3 g (66 mMol) Et_2B-NEt_2 und 4,9 g (66 mMol) tert.-Butanol wurden 2 Std. auf 100-150° erhitzt. Dabei entwichen über eine kleine Kolonne 4,1 g (85%) $HNEt_2$. Bei der Fraktionierung des Produktes destillierten bei 137-139°/720 mm 3,9 g (42% d.Th.) Et_2B-OBu^t, n^{20}_D = 1,4005.

$C_8H_{19}BO$ (142,1)	C	2,493	6,176 mg	67,61	67,64
	H	2,493	3,094 mg	13,89	13,48
	B	208,2	14,81 ml	7,70	7,62

Methoxy-diäthylboran

Zu 19,3 g (137 mMol) Et_2B-NEt_2 und 4,22 g (132 mMol) Methanol in Äther wurden 137 mMol 0,9n HCl in Äther getropft. In sehr heftiger Reaktion bildete sich ein voluminöser Niederschlag von $Et_2NH \cdot HCl$. Nach dem Abfritten ergab die Fraktionierung 7 g (51% d.Th.) Et_2B-OMe vom Kp_{720} = 85-86°, n_D^{20} = 1,3866.

$C_5H_{13}BO$ (99,98)	C	2,614	4,950 mg	51,68 x)	60,07
	H	2,614	2,867 mg	12,27 x)	13,11
	B	209,6	20,72 ml	10,70	10,82
Mol.-Gew.		213,2	0,495°	99,99	99,98

x) vgl. S. 101.

Methoxy-dimethylboran [132]

Bei -78° wurden 6,3 g (56 mMol) Me_2B-NEt_2 und 1,79 g (56 mMol) Methanol vereinigt. Der gebildete weiße Festkörper löste sich erst beim Erhitzen wieder auf. Sorgfältige Fraktionierung über eine 50 cm-Vigreux-Kolonne lieferte 2,2 g (55% d.Th.) Me_2B-OMe vom Kp_{720} = 20-25°.

Methylborsäure [114]

5,9 g (52 mMol) $MeB(NMe_2)_2$ wurden zu 1,9 g (104 mMol) H_2O getropft. In sehr heftiger Reaktion entwich Dimethylamin. Sublimation bei 110°/1mm ergab 0,5 g (16% d.Th.) $MeB(OH)_2$, die IR-spektroskopisch identifiziert wurden.

Dimethylborsäure [150]

15 g (124 mMol) Me_2BBr wurden bei 0° langsam zu 2,24 g (124 mMol) H_2O getropft und dann noch bis zum Ende der HBr-Entwicklung 2 Std. unter Rückfluß gekocht. Destillation ergab 5,5 g (77% d.Th.) Me_2B-OH vom Kp_{720} = 55-57°.

Tetraäthyldiboroxid [151]

Zu 0,61 g (34 mMol) H_2O wurden bei 0° 7,0 g (67 mMol) Et_2BCl getropft. HCl entwich und wurde noch bis zum Erreichen des Siedepunktes von Et_2B-O-BEt_2 bei 144° gebildet. Ausbeute 3,5 g (68% d.Th.)

Tetramethyldiboroxid [152]

Zu 2,26 g (126 mMol) H_2O wurden bei 0° bis -20° 30,5 g (252 mMol) Me_2BBr getropft. Dann wurde 2 Std. unter Rückfluß gekocht bis zur Beendigung der

HBr-Entwicklung. Destillation ergab ein Br-freies Me_2B-O-BMe_2 vom Kp_{720} = 35-40°, das mit maximal 5% Me_2B-OH verunreinigt war. Ausbeute 8,0 g (65% d.Th.).

4. Herkunft der nicht selbst dargestellten Verbindungen

Sämtliche Hydrazinoborane sowie einige Diborylamine wurden von Herrn W. REGNET [153], einige Dibor-Verbindungen und das $MeB(NMe_2)H$ von Herrn G. ABELER [136], weitere Dibor-Verbindungen von Herrn H. SCHICK [72] zur Messung zur Verfügung gestellt. Die Berylliumalkyle $BeMe_2$ und $BeEt_2$ wurden uns von Herrn D. SELLMANN [154] überlassen, die Borazide von Herrn H. HANSEN [10].
Die Methylbor-Schwefelverbindungen wurden durch Umsetzung des entsprechenden Bor-Bromids mit $Pb(SMe)_2$ gewonnen. Komproportionierung lieferte in Form von Gleichgewichten die anderen Bor-Schwefel-Verbindungen [42].

Die Bor-Phosphor- [14,155], Bor-Silicium- [17] und Bor-Zinn-Verbindungen [156] wurden der Arbeitskreis-Sammlung entnommen.
Allen "Spendern" sei an dieser Stelle herzlich für ihre Hilfe gedankt.

VII. Beschreibung der Messungen

1. NMR-Messungen

a. Allgemeines

Einfache ^1H-NMR-Spektren wurden auf einem Varian A 60 A-NMR-Spektrometer bei 60 MHz aufgenommen. Die übrigen Messungen wurden auf einem Varian HA 100-NMR-Spektrometer bei einer Feldstärke von 23,5 kGauss durchgeführt. Die Resonanzfrequenzen betrugen für ^1H 100, für ^{19}F 95, für ^{31}P 40,5 und für ^{11}B 32,1 MHz. Für die ^1H-Messungen diente internes TMS als Standard. Bei den anderen Messungen wurde der Standard extern in Kapillaren zugegeben, und zwar für ^{19}F CF_3COOH, für ^{31}P 85% H_3PO_4 und für ^{11}B BF_3-Ätherat. Die Spektren wurden nach der Seitenbandtechnik ausgewertet. Chemische Verschiebungen zu hohem Feld des Standardsignals erhielten positive Vorzeichen, und umgekehrt. Jedem angegebenen Meßwert liegen mindestens zwei Messungen zugrunde. Dadurch konnte der Meßfehler bei

^{1}H-Verschiebungen auf $\pm$ 0,02 ppm, bei ^{31}P und ^{11}B auf $\pm$ 0,2 ppm, bei ^{19}F auf $\pm$ 0,5 ppm eingeengt werden. Die angegebenen Kopplungskonstanten, die aus ^{11}B-NMR-Spektren ermittelt wurden, haben ein Fehlermaximum von $\pm$ 2 Hz.

b. ^{11}B-NMR-Spektren

Die geringe Empfindlichkeit der ^{11}B-NMR-Messungen beruht vor allen Dingen auf der großen Linienbreite, die bedingt wird durch die vom Kernquadrupolmoment induzierte schnelle Relaxation. Die Halbwertsbreiten bei Phenylboranen und Diborverbindungen erreichen bis zu 1 000 Hz, in Aminoboranen einige 100 Hz, in sonstigen Boranen weniger als 100 Hz. Die NMR-Signale des vierbindigen Bors sind zumeist wesentlich schärfer, allerdings auch empfindlicher gegen Verbreiterung durch Sättigungseffekte. Eine Angabe der Halbwertsbreite aller Signale erscheint wenig sinnvoll, da diese von der Viskosität der Probe und vom Lösungsmittel abhängt.
Der Lösungsmitteleinfluß auf die Lage der Signale bewegt sich im normalen Rahmen. Bei Flüssigkeiten wurde nur in wenigen Fällen zur Verschärfung der Signale mit wenig Lösungsmittel wie Äther oder n-Pentan verdünnt. Feste Verbindungen wurden in Form konzentrierter Lösungen im besten ermittelten Lösungsmittel vermessen (vgl. die Tabellen).
Die der Literatur entnommenen $\delta^{11}B$-Werte sind oft auf andere Standardsubstanzen bezogen und wurden dementsprechend korrigiert.

c. ^{1}H-NMR-Spektren

Die Methylverbindungen wurden in CCl_4-Lösungen untersucht, die 1-5 Vol.-% Substanz enthielten. Derartige Lösungen lieferten chemische Verschiebungen, die, wie Versuche an Konzentrationsreihen zeigten, den δ-Werten bei extrapolierter unendlicher Verdünnung praktisch entsprachen. Die eigenen Meßwerte weichen von Literaturwerten nur gering ab, wenn im gleichen Lösungsmittel gemessen wurde. Die Halbwertsbreiten der Bor-Methylsignale liegen zwischen 3 und 10 Hz.
Die internen chemischen Verschiebungen der Äthylsignale zeigten keine Lösungsmittel- oder Konzentrationsabhängigkeit. Vermessen wurden 20-30proz. Lösungen in Chloroform, dabei diente das $CHCl_3$-Signal als das "Lock-Signal" der Feldstabilisierung.
Zum Vergleich und zur Angabe von $\Delta\delta(C_2H_5)$ und I wurden die von CORIO [93] und von WIBERG und NIST [94] berechneten Spektren sowie einige zwischen den angegebenen Werten interpolierte Spektren graphisch dargestellt. Die Genauig-

keit, mit der bei diesem Verfahren $\Delta\delta(C_2H_5)$, besonders bei kleinen Werten, angegeben werden konnte, war zunächst gering. Erst eine Betrachtung des gesamten Spektrenmaterials zeigte die stetigen und charakteristischen Veränderungen der Multipletts, die unterhalb von $\Delta\delta(C_2H_5) = 0{,}06$ ppm nur noch aus 2 Signalen bestehen. Der Fehler bei der Angabe von $\Delta\delta(C_2H_5)$ wird hier auf maximal $\pm$ 0,02 ppm geschätzt. Die bisher in der Literatur enthaltenen Angaben weichen zum Teil von den hier beschriebenen stark ab. Das hat seinen Grund darin, daß sie bei niederen Frequenzen aufgenommen wurden, was die Auswertung erschwerte.
Die chemischen Verschiebungen einiger monomerer Bor-Verbindungen konnten nur bei sehr hohen Temperaturen aufgenommen werden. Die Werte sind dadurch mit einem hier nicht abzuschätzenden Fehler behaftet, da die Temperaturrelation der chemischen Verschiebungen unbekannt ist.

2. Schwingungsspektren

Routine-IR-Spektren wurden auf dem PERKIN-ELMER-Gerät 21 aufgenommen. Für exakte Messungen dienten das BECKMAN IR 10 und für Messungen unterhalb von 400 cm^{-1} das BECKMAN IR 12-Spektrometer. Alle Verbindungen wurden in flüssiger Phase, Festkörper in Nujol/Hostaflon vermessen.

Die RAMAN-Spektren wurden auf dem CARY-Modell 84 der Technischen Hochschule Stuttgart vermessen. Herrn Dr. Ruoff und Herrn Wald sei an dieser Stelle für die Ausführung der Messungen gedankt.

3. UV-Spektren

Die UV-Messungen wurden auf einem LEITZ-UNICAM SP 800-Spektralphotometer ausgeführt. Als Lösungsmittel für alle Verbindungen wurde Cyclohexan verwendet. Durch sukzessives Verdünnen der Lösungen wurde eine Konzentration erhalten, bei der im optimalen Extinktionsbereich gemessen werden konnte. Tabelle 39 gibt die molaren Extinktionskoeffizienten ε_M für die Grenze des Meßbereiches des Geräts bei 47 500 cm^{-1} an.

Tabelle 39 Molare Extinktionskoeffizienten und relative molare Extinktionskoeffizienten bei 47 500 cm^{-1}

Verbindung	ε_M [ltr Mol^{-1} cm^{-1}]	ε_M/ Zahl der N-Atome
$B(NMe_2)_3$	1620	540
$MeB(NMe_2)_2$	1640	820
$Me_2B\text{-}NMe_2$	810	810
$FB(NEt_2)_2$	2080	1040
$Cl_2B\text{-}NEt_2$	2660	2660
$(Et_2B)_2NH$	830	830
$[Me(Me_2N)B]_2NH$	1650	550

4. Bestimmung von Gleichgewichten aus NMR-Spektren

Die dimeren Amino- und die trimeren Alkoxyborane wurden im NMR-Röhrchen in der variable-Temperatur-^{11}B-NMR-Sonde auf die angegebenen Temperaturen erhitzt. Verbindungen, bei denen sich das Gleichgewicht der Dimerisierung langsam einstellte, wurden vorher längere Zeit bei dieser Temperatur aufbewahrt. Die ^{11}B-NMR-Spektren wurden bei sehr niedriger RF-Energie aufgenommen, um Sättigungseffekte zu vermeiden, die die Signale unterschiedlich verkleinern. Es wurden jeweils nur die Integrale der Spektren aufgezeichnet; aus mehreren solchen Aufzeichnungen wurden die Durchschnittswerte gebildet.

Die Integrale sind der jeweiligen Zahl n der vorhandenen Bor-Atome direkt proportional. Damit berechnen sich die Molenbrüche x der vorhandenen Partner für die Reaktion

$$2\ \text{Monomer} \rightleftharpoons \text{Dimer} \tag{78}$$

nach der Gleichung

$$1 = x_{Mon} + x_{Dim} = \frac{n_{Mon}}{n_{Mon} + \frac{n_{Dim}}{2}} + \frac{\frac{n_{Dim}}{2}}{n_{Mon} + \frac{n_{Dim}}{2}} \tag{83a}$$

Die Gleichgewichtskonstante berechnet sich dann zu

$$K_x = \frac{x_{Dim}}{x^2_{Mon}} \tag{79a}$$

Für trimere Verbindungen gilt analog

$$1 = x_{Mon} + x_{Trim} = \frac{n_{Mon}}{n_{Mon} + \frac{1}{3} n_{Trim}} + \frac{\frac{1}{3} n_{Trim}}{n_{Mon} + \frac{1}{3} n_{Trim}} \tag{83b}$$

und

$$K_x = \frac{x_{Trim}}{x^3_{Mon}} \tag{79b}$$

E. ZUSAMMENFASSUNG

1. Alkylborhalogenide lassen sich im präparativen Maßstab nach zwei Methoden gewinnen: a) durch Umsetzung von Zinntetraalkylen mit Borhalogenid. Im Falle von BJ_3 lassen sich drei Methylgruppen vom Zinn übertragen; b) durch Spaltung von Aminoboranen mit Borhalogeniden, wobei die Bildungstendenz der Aminobordihalogenide ausschlaggebend ist.

2. Gemischt substituierte Bor-Verbindungen BXYZ lassen sich leicht durch Komproportionierung aus BXY_2 und BXZ_2 bereiten. Stabil gegen Disproportionierung sind nur die Typen mit einer B-N-Bindung. Notwendig für die Stabilität scheint auch das Vorliegen einer nicht wanderungsfähigen B-X-Bindung zu sein.

3. Bis(dialkylamino)-borfluoride entstehen beim Erhitzen äquimolarer Mengen von Tris(dialkylamino)-boran und Dialkylamino-bordifluorid auf etwa 150°. In ihrer Struktur und in ihrer Chemie ähneln die Bis(dialkylamino)-borfluoride den Bis(dialkylamino)-borchloriden. So läßt sich das Fluor mit LiMe, $LiAlH_4$ und $AlCl_3$ gegen Me, H und Cl substituieren. HCl addiert sich an $(Me_2N)_2BF$ zu dem Borazylammoniumsalz $[(Me_2NH)_2BFCl]Cl$. In $(Et_2N)_2BF$ wird durch HCl eine B-N-Bindung gespalten: 2 HCl liefern disproportionierendes Et_2N-BFCl, und 3 HCl liefern $Et_2NH \cdot BFCl_2$, welches das erste stabile gemischte Borhalogenid-Derivat darstellt.

4. Neue Diborylamine lassen sich gewinnen durch Disilazan-Spaltung, durch Reaktion von 2 Mol Dimethylbor-methylmercaptid mit 1 Mol Ammoniak und durch doppelte Umsetzung zwischen einem Lithium-monoalkylaminoboran und Dialkylborhalogenid. Die Synthese von unsymmetrischen Diborylaminen sowie von Triborylaminen gelingt auf diesen Wegen nicht.
Der Zerfall der Diborylamine führt unter Wanderung eines Substituenten auf das gegenüberliegende Boratom und dessen Ablösung vom Stickstoff zu einem Boran und einem Borazin-Baustein; das Borazin trimerisiert zum Borazol oder polymerisiert. Verbindungen, die die Zersetzung der Diborylamine katalysieren, müssen im Molekül ein nucleophiles und ein elektrophiles Zentrum enthalten.
Die Diborylamine sind planar um die B_2N-Ebene angeordnet. Ihre UV-Spektren zeigen oberhalb von 200 mμ kein Absorptionsmaximum, liefern also keinen Anhaltspunkt für Konjugationseffekte entlang der B-N-Kette.
Die Reaktionen der Diborylamine sind gekennzeichnet durch das Bestreben, eine B-N-Bindung zu lösen. Verbindungen vom Typ HX spalten unter Bildung

von R_2B-NH_2 und XBR_2, wobei die Natur von X den Gang der Reaktion bestimmt: Wasser reagiert bis zum Tetraalkyldiboroxid ab, Amine spalten im Sinne einer Transaminierung zu R_2B-NH_2 und einem zweiten Aminoboran, und Mercaptane spalten bis zu einem Gleichgewicht. HCl spaltet unter Abbau des ganzen Moleküls zu NH_4Cl und R_2BCl.
Hauptgruppenelement-Amide $X-NR'_2$ reagieren mit Tetraalkyldiborylaminen zu Aminoboranen $R_2B-NR'_2$ und Verbindungen $R_2B-NH-X$ (X = SiR_3, PR_2, SR). Analog ergeben Grignard-Verbindungen BR_3 und $R_2B-NH-MgBr$. Butyllithium in n-Hexan bildet $Li(BEt_2Bu_2)$; das dabei zu erwartende $R_2B-NHLi$ entging der Isolierung.

5. Die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen an Bor-Verbindungen ergeben, daß ein prinzipieller Unterschied besteht zwischen Boranen mit Substituenten aus der ersten Achterperiode des Periodensystems und solchen mit Substituenten höherer Perioden. Zur Abschätzung der für bestimmte Verbindungsklassen zu erwartenden chemischen Verschiebungen $\delta^{11}B$ werden empirische Formeln abgeleitet.
Für Borane und Boran-Addukte mit Substituenten aus der ersten Achterperiode wird eine große Zahl von $\delta^{11}B$-Werten angegeben und diskutiert. $\delta^{11}B$ setzt sich für diese Verbindungen gemäß Gleichung (69) aus σ- und π-Bindungs- sowie Nachbargruppenanisotropieeffekten zusammen:

$$\delta = \delta_\sigma + \delta_\pi + \delta_N \qquad (69)$$

Für Boranate $BX_4^\ominus$ läßt sich $\delta^{11}B$ als Funktion der Elektronegativität von X darstellen und aus ihr δ_N ermitteln. δ_N nimmt wie bei analogen Untersuchungen an ^1H- und ^{13}C-Verbindungen vom N zum F hin zu. Bei dreibindigen Boranen ist nach Abschätzung von $\delta^{11}B$ für BH_3 eine Berechnung von δ_σ möglich, ebenfalls als Elektronegativitätsfunktion. Daraus wird mittels (69) δ_π berechnet. δ_π ist ein direktes Maß für die B-X-π-Bindung. Diese nimmt von $B(NR_2)_3$ nach R_2B-NR_2 hin stark und von $B(OR)_3$ nach R_2B-OR hin mäßig zu, während sie beim Übergang von BF_3 zum R_2BF konstant bleibt.
δ_π ist der entscheidende Erstsubstituenten-Einfluß auf die chemischen Verschiebungen des Bors. Zweitsubstituenten-Effekte sind dagegen geringfügig; sie beruhen meist auf sterischen und induktiven Einflüssen.
Auf Grund der gewonnen Aufteilung von $\delta^{11}B$ in die Anteile δ_σ, δ_π und δ_N lassen sich die chemischen Verschiebungen der Borane befriedigend deuten.

Die Daten der vierbindigen Borverbindungen entziehen sich, außer innerhalb sehr ähnlicher Reihen, einer befriedigenden Deutung.

6. Die ^{1}H-NMR-Spektren der Methyl- und Äthylborane mit Substituenten aus der ersten Achterperiode unterstützen die ^{11}B-NMR-Daten. Sie laufen ihnen weitgehend parallel. Funktionen, die mit den NMR-Daten der C-, N-, O- und F-Alkylverbindungen gebildet werden, liefern für das Bor in Boralkylen die recht hohe NMR-Elektronegativität von etwa 2,45. Durch Wahl der Liganden läßt sich diese NMR-Elektronegativität des Bors bis zu 0,5 Einheiten senken.

Die Substituenten NR_2, OR und F verschieben das Bor-Methyl-Signal zu positivem Feld, was im Gegensatz zur Beobachtung an analogen Verbindungen des Kohlenstoffs, Siliciums und Zinns steht. Am Bor überwiegen also π-Bindungseffekte den Einfluß der Liganden-Elektronegativität. In den Bor-Äthyl-Verbindungen ist die interne chemische Verschiebung klein. Jedes Spektrum kann nur durch Vergleich mit einem theoretischen Spektrum analysiert werden. Die Aussagen aus den Bor-Methyl- und Bor-Äthyl-Spektren entsprechen sich.
Der Ringstrom in Borazolen läßt sich abschätzen, indem man das NMR-Spektrum des Hexamethylborazols mit dem von Aminoboranen vergleicht. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich, daß er etwa ein Fünftel von dem des Benzol-Ringstroms beträgt.

7. Die Aussagen aus den ^{11}B-NMR-Untersuchungen über die Bindungs- und Strukturverhältnisse in Borverbindungen werden weiterhin unterstützt durch die Kernresonanzdaten des Fluors in B-F-Verbindungen und durch die chemischen Verschiebungen in $B\text{-}N\text{-}CH_3$- und $B\text{-}O\text{-}CH_3$-Verbindungen. Aus den Bor-Methyl- und den N- bzw. O-Methyl-Spektren resultieren sogar gleiche Zahlenwerte der chemischen Verschiebungen bei Variation des Bindungstyps. In dimeren Aminoboranen zeigen sowohl B-Methyl- als auch N-Methyl-Signale höhere Abschirmung. Das bedeutet, daß im Dimeren das Elektronendefizit des Bors wie des Stickstoffs geringer ist, die Bindungsverhältnisse also günstiger sind.

8. Die NMR-Spektren von Boranen mit Substituenten aus höheren Perioden werden fast ausschließlich vom paramagnetischen Nachbargruppen-Anisotropieeffekt beherrscht. Dieser verschiebt die Signale der Erstsubstituenten nach höherem, die Signale aller anderen Atome im Molekül nach niedrigerem Feld. Er nimmt in der Reihenfolge Si, P, S, Cl, Br, J zu und tritt besonders

stark in Erscheinung bei Verbindungen mit mehreren Halogen-Atomen, wo er extreme chemische Verschiebungen bewirkt. Der Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt ist noch nicht quantitativ zu fassen; deshalb ist auch eine Systematik dieser Verbindungen noch nicht möglich.
Die Elemente höherer Perioden entfalten zum Bor hin nur eine sehr geringe π-Wechselwirkung. Enthalten B-Cl- und B-S-Verbindungen als weitere Substituenten NR_2-, OR- oder F-Gruppen, dann treten bezüglich der Größe und des Ganges der π-Bindungseffekte in den Kernresonanzspektren dieselben Erscheinungen auf wie bei den entsprechenden Alkylboranen.

9. Die aus den NMR-Untersuchungen abgeleitete Hypothese, daß das B-O-B-Gerüst in Tetraalkyldiboroxiden linear ist und D_{2d}-Symmetrie besitzt, wird durch eine schwingungsspektroskopische Strukturanalyse bestätigt. Für das ähnliche B-N-B-System der Tetraalkyldiborylamine beweisen die Schwingungsspektren und das Tieftemperatur-NMR-Spektrum die planare C_{2v}-Symmetrie.

10. Monomer-Dimer-Studien an Amino- und Alkoxy-boranen erhellen die Frage, welche Einflüsse für die Dimerisation dieser Verbindungen maßgeblich sind. Ausschlaggebend ist in erster Linie die Größe der Substituenten am Bor; die Größe der Substituenten am Stickstoff oder Sauerstoff zieht kleinere Effekte nach sich. Der Energieunterschied zwischen dem Monomeren und dem Dimeren, also die Dimerisierungstendenz, ist darüberhinaus durch die π-Bindungsstabilisierung im Monomeren bestimmt. Stickstoff ist als σ-Donator geeigneter als Sauerstoff.

F. LITERATURÜBERSICHT

1) J. GOUBEAU in "Boron-Nitrogen-Chemistry" S. 87 ff, Advances in Chemistry Series No. 42 by the American Chemical Society, Washington, 1964.

2) J. GOUBEAU u. D. HUMMEL, Z.Phys.Chem. Neue Folge 20, 15 (1959).

3) H.J. BECHER, Z.anorg.allg.Chem. 291, 151 (1957).

4) W.N. LIPSCOMB, "Boron Hydrides" S. 126 ff, Benjamin Inc., New York, 1963.

5) R. SCHAEFFER in "Progress in Boron Chemistry", Vol. 1, S. 417 ff, herausgegeben von H. STEINBERG u. A.L. McCLOSKEY, Pergamon Press, Oxford, 1964.

6) E. WIBERG u. A. BOLZ, Chem.Ber. 73, 209 (1940).

7) vgl. z.B. "Boron-Nitrogen-Chemistry", siehe 1).

8) K. NIEDENZU, Organometallic Chem.Rev. 1, 305 (1966).

9) W. GERRARD, E.F. MOONEY u. R.G. REES, J.Chem.Soc. (London) 1964, 740;
vgl. F.G.A. STONE, Abstr. of Papers, 135. Meeting Amer.Chem.Soc., 26 M.
vgl. P. FRITZ, Dissertat. Univ. München, 1962.

10) H. HANSEN, Diplomarb., Univ. München, 1965.

11) H.J. BECHER, Z.anorg.allg.Chem. 288, 235 (1956).
vgl. H.J. BECHER, Angew.Chem. 64, 621 (1952).

12) H. NÖTH u. P. FRITZ, Z.anorg.allg.Chem. 324, 270 (1963).

13) H. NÖTH u. W. MEISTER, Chem.Ber. 94, 509 (1961).

14) H. NÖTH u. W. SCHRÄGLE, Chem.Ber. 97, 2374 (1964).

15) H. NÖTH u. W. MEISTER, Z.Naturforsch. 17b, 714 (1962).

16) M.F. HAWTHORNE, J.Amer.Chem.Soc. 83, 2671 (1961).

17) H. NÖTH u. G. HÖLLERER, Chem.Ber. 99, 2197 (1966).

18) B.M. MICHAILOW u. T.K. KOZMINSKAYA, Isw.Akad.Nauk.SSSR, Otd. Khim.Nauk. 1962, 256.

19) H. NÖTH u. P. FRITZ, Z.anorg.allg.Chem. 318, 293 (1962).

20) A.D. TEVEBAUGH, Inorg.Chem. 3, 302 (1964).

21) H. NÖTH u. G. MIKULASCHEK, Chem.Ber. 94, 634 (1961).

22) H. NÖTH, W.A. DOROCHOW, P. FRITZ u. F. PFAB, Z.anorg.allg.Chem. 318, 293 (1962).

23) T.D. COYLE, S.L. STAFFORD u. F.G.A. STONE, J.Chem.Soc. (London), 1961, 3103.

24) H. NÖTH u. H. VAHRENKAMP, Chem.Ber. 99, 2757 (1966).

25) N.N. GREENWOOD u. J. WALKER, Inorg.Nucl.Chem.Letters 1, 65 (1966).

26) A.B. BURG u. J. BANUS, J.Amer.Chem.Soc. 76, 3903 (1954).

27) C.R. RUSS u. A. McDIARMID, Angew.Chem. 76, 500 (1964), Angew. Chem.internat.edit. 3, 509 (1964).

28) R.J. BROTHERTON, A.L. McCLOSKEY, L.L. PETTERSON u. H. STEINBERG, J.Amer.Chem.Soc. 82, 6242 (1960).

29) A.J. BANISTER, N.N. GREENWOOD, B.P. STRAUGHAN u. J. WALKER, J.Chem.Soc. (London) 1964, 995.

30) F.E. BRINCKMAN u. F.G.A. STONE, J.Amer.Chem.Soc. 82, 6238 (1960).

31) M. KÄMPER, Dissertat. Univ. München, 1967.

32) J.W. DAWSON, P. FRITZ u. K. NIEDENZU, J.organometall.Chem. 5, 13 (1966).

33) H. NÖTH u. S. LUKAS, Chem.Ber. 95, 1505 (1962).

34) H. NÖTH, Z.Naturforsch. 16b, 618 (1961).

35) A.B. BURG u. R.J. KULIAN, J.Amer.Chem.Soc. 72, 3103 (1950).

36) H. GAHM, Zulassungsarbeit für das Lehramt an höheren Schulen, Univ. München, 1966.

37) H. JENNE u. K. NIEDENZU, Inorg.Chem. 3, 68 (1964).

38) M.F. LAPPERT u. G. SRIVASTAVA, Proc.Chem.Soc. (London) 1964, 120.

39) A. FINCH, P.J. GARDNER, J.C. LOCKHART u. E.J. PEARN, J.Chem. Soc. (London) 1962, 1428.

40) M.F. LAPPERT u. M.K. MAJUMDAR, Proc.Chem.Soc. (London) 1963, 88.

41) R. KÖSTER u. K. IWASAKI, in "Boron-Nitrogen-Chemistry" S. 148 ff, vgl. 1).

42) K. ZECHEL, Anorganisches Fortgeschrittenen-Praktikum, Univ. München, 1966.

43) W.L. LEHN, J.Amer.Chem.Soc. 86, 305 (1964).

44) K. NIEDENZU, Angew.Chem. 76, 168 (1964).

45) R.H. CRAGG u. M.F. LAPPERT, Organometall.Chem.Rev. 1, 43 (1966).

46) E. WIBERG u. K. HERTWIG, Z.anorg.allg.Chem. 255, 141 (1947).

47) W.D. ENGLISH, A.L. McCLOSKEY u. H. STEINBERG, J.Amer.Chem. Soc. 83, 2122 (1961).

48) T.P. ONAK, H. LANDESMAN, R.E. WILLIAMS u. I. SHAPIRO, J.Phys. Chem. 63, 1533 (1959).

49) W.D. PHILLIPS, H.C. MILLER u. E.L. MUETTERTIES, J.Amer.Chem. Soc. 81, 4496 (1959).

50) H. LANDESMAN u. R.E. WILLIAMS, J.Amer.Chem.Soc. 83, 2663 (1961).

51) D.R. ARMSTRONG u. P.G. PERKINS, Chem.Comm. 1965, 337.

52) C.D. GOOD u. D.M. RITTER, J.Amer.Chem.Soc. 84, 1162 (1962).

53) R.J. THOMPSON u. J.C. DAVIS, Inorg.Chem. 4, 1464 (1965).

54) H.C. BEACHELL u. D.W. BEISTEL, Inorg.Chem. 3, 1028 (1964).

55) D.F. GAINES u. R. SCHAEFFER, J.Amer.Chem.Soc. 86, 1505 (1964).

56) R.W. RUDOLPH, R.W. PARRY u. C.F. FARRAN, Inorg.Chem. 5, 723 (1966).

57) J.N. SHOOLERY, Disc.Faraday Soc. 19, 215 (1955).

58) C.W. HEITSCH, Inorg.Chem. 4, 1019 (1965).

59) T.C. FARRAR u. T.D. COYLE, J.Chem.Phys. 41, 2612 (1964).

60) K. NIEDENZU, P. FRITZ u. J.W. DAWSON, Inorg.Chem. 3, 1077 (1964).

61) K. NIEDENZU, H. BEYER u. H. JENNE, Chem.Ber. 96, 2649 (1963).

62) J.A. POPLE, W.G. SCHNEIDER u. H.J. BERNSTEIN, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, Mc Graw Hill Inc., New York 1959.

63) A. SAIKA u. C.P. SLICHTER, J.Chem.Phys. 22, 26 (1954).

64) J.A. POPLE, Molecular Physics 7, 301 (1964).

65) M.L. HUGGINS, J.Amer.Chem.Soc. 75, 4123 (1953).

66) J.A. POPLE, Proc.Roy.Soc. (London) A239, 550 (1957).

67) H. SPIESECKE u. W.G. SCHNEIDER, J.Chem.Phys. 35, 722 (1961).

68) E.G. PAUL u. D.M. GRANT, J.Amer.Chem.Soc. 86, 2984 (1964).

69) P.C. LAUTERBUR, Ann. New York Acad. Sci. 70, 841 (1958).

70) H.J. BECHER u. J. GOUBEAU, Z. anorg. allg.Chem. 268, 133 (1952).

71) H.K. HOFMEISTER u. J.R. Van WAZER, J.Inorg.nucl.Chem. 26, 1209 (1964).

72) H. SCHICK, Dissertat., Univ. München, 1966.

73) H.J. BECHER, Z.anorg.allg.Chem. 287, 285 (1956).

74) S. BROWNSTEIN, A.M. EASTHAM u. G.A. LATREMOUILLE, J.Phys. Chem. 67, 1028 (1963).

75) J.G. VERKADE, R.W. KING u. C.W. HEITSCH, Inorg.Chem. 3, 884 (1964).

76) T.D. COYLE u. F.G.A. STONE, J.Amer.Chem.Soc. 83, 4138 (1961).

77) S.C. MALHOTRA, Inorg.Chem. 3, 862 (1964).

77a) vgl. J.K. RUFF, J.Org.Chem. 27, 1020 (1962).
F. PFAB, Zulassungsarbeit für das Lehramt an höheren Schulen Univ. München, 1962.
78) B.P. DAILEY u. J.N. SHOOLERY, J.Amer.Chem.Soc. 77, 3977 (1955).
79) A.L. ALLRED u. E.G. ROCHOW, J.Inorg.nucl.Chem. 5, 269 (1958).
80) P.T. NARASIMHAN u. M.T. ROGERS, J.Amer.Chem.Soc. 82, 5983 (1960).
81) I.R. CAVANAUGH u. B.P. DAILEY, J.Chem.Phys. 34, 1099 (1961).
82) R.S. DRAGO u. N.A. MATWIYOFF, J.organometall.Chem. 3, 62 (1965).
83) A.L. ALLRED u. E.G. ROCHOW, J.Amer.Chem.Soc. 79, 5361 (1957).
84) VARIAN-NMR-Spectra Catalog I (1962) und II (1963)
VARIAN Associates, Palo Alto, California.
85) K. ITO, H. WATANABE u. M. KUBO, J.Chem.Phys. 34, 1043 (1961).
86) G.E. RYSCHKEWITSCH, W.S. BREY u. A. SAJI, J.Amer.Chem.Soc. 83, 1010 (1961).
87) I.M. BUTCHER, W. GERRARD, J.B. LEANE u. E.F. MOONEY, J.Chem.Soc. (London) 1964, 4528.
88) H.J. BECHER u. H.T. BAECHLE, Chem.Ber. 98, 2159 (1965).
89) A.G. MASSEY, E.W. RANDALL u. D. SHAW, Spectrochim. Acta 20, 379 (1964).
90) O. OHASHI, Y. KURITA, T. TOTANI, H. WATANABE, T. NAKAGAWA u. M. KUBO, Bull.Chem.Soc. Japan, 35, 1317 (1962).
91) L.H. TOPORCER, R.E. DESSY u. S.J.E. GREEN, Inorg.Chem. 4, 1649 (1965).
92) vgl. 87) und 88) sowie darin zitierte Arbeiten.
93) P.L. CORIO, Chem.Rev. 1960, 363.
94) K.B. WIBERG u. B.J. NIST, "The Interpretation of NMR-Spectra", Benjamin Inc., New York 1962.
95) A.L. ALLRED u. E.G. ROCHOW, J.inorg.nucl.Chem. 5, 264 (1958).
96) T.L. BROWN, D.W. DICKERHOFF u. D.A. BAFUS, J.Amer.Chem.Soc. 84, 1371 (1962).
97) H.O. PRITCHARD u. H.A. SKINNER, Chem.Rev. 1955, 745.
98) N. WIBERG, F. RASCHIG, J. LORBERTH, Privatmitteilungen.
99) H.A. BRUNE, Chem.Ber. 97, 2848 (1964).
100) E.L. MUETTERTIES u. W.D. PHILLIPS, J.Amer.Chem.Soc. 81, 1084 (1959).
101) H.S. GUTOWSKY u. J. LARMAN, J.Amer.Chem.Soc. 87, 3815 (1965).

102) G. SCHMID u. H. NÖTH, unveröffentlichte Ergebnisse.

103) K.M. HARMON u. F.E. CUMMINGS, J.Amer.Chem.Soc. 84, 1751 (1962).

104) M.F. HAWTHORNE, J.Amer.Chem.Soc. 83, 1345 (1961).

105) D.J. PASTO, C.C. CUMBO u. P. BALASUBRAMANIYAN, J.Amer.Chem. Soc. 88, 2187 (1966).

106) P.L. TIMMS, T.C. EHLERT, J.L. MARGRAVE, F.E. BRINCKMAN, T.C. FARRAR u. T.D. COYLE, J.Amer.Chem.Soc. 87, 3819 (1965).

107) R.G. DAVIES u. E.F. MOONEY, Spectrochim. Acta 22, 953 (1966).

108) P.N. GATES, E.J. McLAUCHLAN u. E.F. MOONEY, Spectrochim. Acta 21, 1445 (1965).

109) T.D. COYLE u. F.G.A. STONE, J.Chem.Phys. 32, 1892 (1960).

109a) vgl. J.M. MILLER u. M. ONYSZCHUK, Can.J.Chem. 42, 1518 (1964). A.J. BANISTER u. N.N. GREENWOOD, J.Chem.Soc. (London) 1965, 1534.

110) H.J. BECHER, Z.phys.Chem. Neue Folge 2, 276 (1954).

111) J. GOUBEAU u. H.J. BECHER, Z.anorg.allg.Chem. 268, 1 (1952).

112) H.J. BECHER, Z.anorg.allg.Chem. 271, 243 (1953).

113) W. SCHABACHER u. J. GOUBEAU, Z.anorg.allg.Chem. 294, 183 (1958).

114) J. GOUBEAU u. J.W. EWERS, Z.phys.Chem. Neue Folge 25, 276 (1960).

115) H. KRIEGSMANN, Z.Elektrochem. 61, 1088 (1957).

116) E. WIBERG, K. HERTWIG u. A. BOLZ, Z.anorg.allg.Chem. 256, 177 (1948).

117) F.C. GUNDERLOY u. C.E. ERICKSON, Inorg.Chem. 1, 349 (1962).

118) K. DENBIGH, "Prinzipien des Chemischen Gleichgewichtes" S. 282 ff, Steinkopf Verlag, Darmstadt, 1959.

119) E. WIBERG, A. BOLZ u. P. BUCHHEIT, Z.anorg.allg.Chem. 256, 285 (1948).

119a) vgl. M.F. LAPPERT, Chem.Rev. 1956, 959.

120) D.W. AUBREY, M.F. LAPPERT u. M.K. MAJUMDAR, J.Chem.Soc. (London) 1962, 4088.

121) N.N. GREENWOOD, K.A. HOOTON u. J. WALKER, J.Chem.Soc. (London) 1966 A, 21.

122) H. NÖTH u. P. FRITZ, Z.anorg.allg.Chem. 322, 297 (1963).

123) K. NIEDENZU u. J.W. DAWSON, J.Amer.Chem.Soc. 82, 4223 (1960).

124) G. BRAUER, "Handbuch der präparativen anorganischen Chemie" I, S. 707, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1960.

125) E. WIBERG u. H. SMEDSURD, Z.anorg.allg.Chem. 225, 204 (1935).

126) P.A. McCUSKER u. S.M.L. KILZER, J.Amer.Chem.Soc. 82, 372 (1960).
127) J. GOUBEAU u. K.E. LÜCKE, Ann.Chem. 575, 37 (1952).
128) F.E. BRINCKMAN u. F.G.A. STONE, J.Amer.Chem.Soc. 82, 6218 (1960).
129) E. WIBERG u. W. RUSCHMANN, Chem.Ber. 70, 1583 (1937).
130) L.H. LONG u. M.G.H. WALLBRIDGE, J.Chem.Soc. (London) 1963, 2181.
131) W.H. SCHECHTER, US-Patent Nr. 3093674, vgl. C.A. 59, 13997 d (1963).
132) E. WIBERG u. U. KRÜERKE, Z.Naturforsch. 8 b, 608 (1953).
133) Inorg. Synth. 5, 56 (1957).
134) Inorg. Synth. 5, 58 (1957).
135) S.D. BREWER u. C.P. HABER, J.Amer.Chem.Soc. 70, 3888 (1948).
136) G. ABELER, Dissertat., Univ. München, 1966.
137) K. NIEDENZU, Inorg.Chem. 1, 943 (1962).
138) B.M. MICHAILOW u. Y.N. BUBNOV, Zhur. Obshchei. Khim. 31, 577 (1961).
139) R.O. SAUER u. R.H. HASEK, J.Amer.Chem.Soc. 68, 241 (1946).
140) H. NÖTH u. H.J. VETTER, Chem.Ber. 96, 1116 (1963).
141) D.T. HURD, J.Org.Chem. 13, 711 (1948).
142) J.B. HONEYCUTT jr. u. J.M. RIDDLE, J.Amer.Chem.Soc. 83, 369 (1961).
143) H.C. BROWN, J.Amer.Chem.Soc. 67, 374 (1945).
144) C.M. BAX, A.R. KATRITZKY u. L.E. SUTTON, J.Chem.Soc. (London) 1958, 1258.
145) T.D. COYLE u. F.G.A. STONE, J.Amer.Chem.Soc. 82, 6223 (1960).
146) H. NÖTH u. H. BEYER, Chem.Ber. 93, 928 (1960).
147) L.F. HOHNSTEDT u. D.T. HAWORTH, J.Amer.Chem.Soc. 82, 89 (1960).
148) G.E. RYSCHKEWITSCH, J.J. HARRIS u. H.H. SISLER, J.Amer.chem. Soc. 80, 4515 (1958).
149) T.D. GEORGE u. J.A. LADD, J.Amer.Chem.Soc. 77, 1900 (1955).
150) D. ULMSCHNEIDER u. J. GOUBEAU, Chem.Ber. 90, 2733 (1957).
151) H. MEERWEIN u. H. SÖNKE, J.prakt.Chem. 147, 251 (1937).
152) A.B. BURG, J.Amer.Chem.Soc. 62, 2228 (1940).
153) W. REGNET, Dissertat., Univ. München 1967.
154) D. SELLMANN, Diplomarb., TH München, 1965.
155) H. NÖTH u. W. SCHRÄGLE, Chem.Ber. 97, 2218 (1964).
156) H. NÖTH u. K.H. HERMANNSDÖRFER, Angew. Chem. 76, 377 (1964).

Lebenslauf

Ich wurde am 20. Mai 1940 in Dortmund geboren. Meine Eltern sind der Expedient Heinrich Vahrenkamp und seine Ehefrau Wilhelmine, geb. Simonsmeier. Von 1947 bis 1951 besuchte ich die Volksschule und anschließend die Realschule für Jungen in Dortmund. 1954 wechselte ich auf das Gymnasium über und bestand nach Schulbesuch in Dortmund und Essen Ostern 1960 das Abitur am Mercator-Gymnasium in Duisburg. Bis zum Vordiplom im Sommersemester 1962 studierte ich Chemie in Bonn, danach in München, wo ich im Juni 1964 das Diplom-Hauptexamen ablegte. Ab Oktober 1964 führte ich unter Anleitung von Prof. Dr. H. Nöth die Diplom- und Doktorarbeit durch. Seit Juli 1965 bin ich mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle betraut.